ANNALEN
DER
PHYSIK

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH
F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF,
G. u. E. WIEDEMANN, P. DRUDE

VIERTE FOLGE

BAND 71
DER GANZEN REIHE 376. BAND

KURATORIUM:
M. PLANCK, G. QUINCKE, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK

MIT EINEM BILDNIS VON HEINRICH KAYSER
UND FÜNF TAFELN

1 9 2 3

LEIPZIG · VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

S
ek

BERLIN
PHYSICS
LIBRARY

anon Fol
b. 2. S
+125

WITHDRAWN
OBERLIN COLLEGE
LIBRARY

Inhalt.

Vierte Folge. Band 71.

Neuntes bis zwölftes Heft.

		Seite
	Widmung. Von H. Konen	1
1.	C. Auer von Welsbach. Über die Öffnungsfunkenspektren und ihre Anwendung in der chemischen Analyse	7
2.	J. M. Eder. Die Spektralanalyse der seltenen Erden	12
3.	A. Hagenbach und H. Schumacher †. Symmetrische Linienserien im Eisenspektrum	19
4.	E. Hulthén. Über das Bandenspektrum des Kohlenoxyds	41
5.	W. H. Julius und M. Minnaert. Kritisches zu Deutungen des Sonnenspektrums	50
6.	Walter König. Einige Bemerkungen zur Metallreflexion	65
7.	A. Kratzer. Die Feinstruktur einer Klasse von Bandenspektren	72
8.	R. Mecke. Das Bandenspektrum des Jod	104
9.	K. W. Meißner. Über einige Gesetzmäßigkeiten im Bogenspektrum des Bleis	135
10.	F. Paschen. Die Funkenspektren des Aluminium. I. Teil	142
11.	H. Reinheimmer. Über das Funkenspektrum des Rubidiums	162
12.	C. Runge. Über die sogenannten Geister der Spektralgitter	178
13.	Manne Siegbahn und August Ráček. Über die relative Intensität der *K*-Linien in Röntgenspektren	187
14.	P. Zeeman und H. W. J. Dik. Weitere Beobachtungen über eine Beziehung zwischen den Spektren des ionisierten Kaliums und des Argons	199
15.	Chr. Füchtbauer, G. Joos und O. Dinkelacker. Über Intensität, Verbreiterung und Druckverschiebung von Spektrallinien, insbesondere der Absorptionslinie 2537 des Quecksilbers	204
16.	Niels Bohr. Linienspektren und Atombau	228

Ausgegeben am 23. Mai 1923.

Dreizehntes Heft.

1.	H. Kirschbaum. Über die Intensitätsverteilung und den Ursprung des Bandenspektrums von Stickstoff. (Hierzu Tafel I und II)	289
2.	P. O. Pedersen. Über den elektrischen Funken. I. Teil: Funkenverzögerung. (Hierzu Tafel III und IV)	317

Ausgegeben am 5. Juni 1923.

Vierzehntes Heft.

Seite

1. E. Rüchardt. Über die Umladungen von Wasserstoffkanalstrahlen 377
2. Karl F. Lindman. Bemerkung zu der Arbeit von N. Kapzow: „Über die Diffraktion Hertzscher Wellen in einem Raumgitter“ 424
3. Otto Reeb. Über eine Methode zur Messung der Dispersion der künstlichen Doppelbrechung 427

Ausgegeben am 14. Juni 1923.

Fünfzehntes Heft.

1. Friedrich Kottler. Elektromagnetische Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen 457
2. Julja Finkelstein-Cukier. Über die Spitzenentladung. (Hierzu Tafel V) 509

Ausgegeben am 14. Juni 1923.

Sechszehntes Heft.

1. F. Paschen. Die Funkenspektren des Aluminiums. Teil II 537
2. L. Janicki und E. Lau. Über den Einfluß metallischer Oberflächen auf die Spektren von Hg, Cd, He und O 562
3. Erwin Meyer. Ponderomotorische Wirkungen von Tonwellen auf resonierende Membranen 587
4. Victor Fischer. Differentialformen der Zustandsgleichung und ihre Anwendungen 591
5. A. March. Zur Arbeit H. Kulenkampffs: Über das kontinuierliche Röntgenspektrum 603

Ausgegeben am 19. Juli 1923.

Nachweis zu den Figurentafeln.

Tafel I u. II. H. Kirschbaum.
„ III „ IV. P. O. Pedersen.
„ V. J. Finkelstein-Cukier.

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

H. Kayser

WIDMUNG.

Die Ungunst der Zeiten schließt es aus, alter guter Sitte gemäß ehrenhalber Sonderwerke herauszugeben, wie dies noch im Jahre 1916 möglich war. Um so lebhafter ist die Freude der alten und jungen Freunde und der zahlreichen Schüler Heinrich Kaysers, daß es durch die Bereitwilligkeit von Redaktion und Verlag der ältesten physikalischen Zeitschrift deutscher Zunge möglich geworden ist, Kayser zu seinem siebzigsten Geburtstage am 16. März 1923 ein stattliches Sonderheft zu widmen, als den besten Glückwunsch, den seine Fachgenossen ihm darzubringen vermögen. In freudiger Bereitwilligkeit sind die folgenden Aufsätze beigesteuert worden. Als es galt, dem Kranze einen Zweig hinzuzufügen, haben die politischen Grenzen kein Hindernis gebildet; nur äußere Umstände und die notwendige Beschränkung des zu Gebote stehenden Raumes haben bewirkt, daß viele Namen im Inhaltsverzeichnis fehlen, deren Träger gerne mit dabei gewesen wären, und die die übrigen Mitarbeiter mit Bedauern vermissen.

Die Glückwünsche, die seine Fachgenossen H. Kayser darbringen, gelten in erster Linie dem Altmeister der Spektroskopie. Kayser genießt mit Runge das nicht eben gewöhnliche Glück, die Ernte zu erleben, an deren Saat er einen so wesentlichen Anteil hat. Als er sich 1883 der Spektroskopie

zuwandte mit dem ersten deutschen Lehrbuch[1]) der damals noch jungen Wissenschaft, war zwar auf dem neu erschlossenen Gebiet bereits gerodet und die erste Ernte gesammelt. Allein erst heute können wir voll übersehen, welch umfassende Aufgabe nach jenen ersten Erfolgen für Experiment und Theorie übrig geblieben war. Ein glücklicher Zufall fügte es, daß 1885 die beiden Helmholtzschüler Kayser und Runge in Hannover zusammentrafen. Die Früchte ihres Zusammenarbeitens sind in den Abhandlungen niedergelegt, die in den Jahren 1888 bis 1894 in den Schriften der Berliner Akademie und in diesen Annalen erschienen. Was hier über die Dispersion der Luft, über Wellenlängennormalen, über Banden und die Linienspektra der Elemente gegeben worden ist, ist Gemeingut aller Physiker und darf als klassisch bezeichnet werden. Es ist nur ein Teil der Ergebnisse, daß es Kayser und Runge gelang, unabhängig von Rydberg den Serienbau einer Reihe von Gruppen der Elemente zu beweisen und in exakte Gesetze zu fassen. Tatsächlich erfolgte auch die Bekanntmachung ihrer Resultate vor derjenigen der Ergebnisse Rydbergs, der zwar schon 1885 im Besitz seiner Formel war und Ende 1888 einen großen Teil seiner Resultate vorliegen hatte, ohne daß sie jedoch veröffentlicht worden wären.[2]) Indes handelt es sich keineswegs um eine Prioritätsauseinandersetzung, die das Wesen der Sache nicht treffen würde und die auch Rydberg wie Kayser und Runge jederzeit abgelehnt haben. Wenn zuzugeben ist, daß der Bau der Rydbergschen Formeln der wahren Natur der spektroskopischen Gesetze angemessener war, und wenn der geradezu divinatorische Blick Rydbergs für die verborgenen

1) Lehrbuch der Spektralanalyse. 388 S. und 4 Tafeln. Springer, Berlin 1883.

2) Man vergl. auch das Vorwort M. Siegbahns zu Nr. 196 von Ostwalds Klassikern usw. „Untersuchungen über die Beschaffenheit der Spektra der chemischen Elemente" von J. R. Rydberg, Leipzig 1922.

und fast mystisch zu nennenden Zusammenhänge der Schwingungszahlen der Spektrallinien unsere uneingeschränkte Bewunderung verdient, so darf doch nicht vergessen werden, daß Rydberg sein kühnes Gebäude auf der völlig unzureichenden Unterlage der unvollständigen und ungenauen Messungen aufführte, die bis 1888 vorlagen. Bei der Fertigstellung der großen Abhandlung Rydbergs von 1889 bis 1890 lagen ihm aber bereits die ersten Messungen von Kayser und Runge vor und wurden von ihm mit benutzt. Durch die Unsicherheit seines Materials wird gewiß das Verdienst Rydbergs nichts weniger als geschmälert. Allein ebensowenig ist zu leugnen, daß auch die geistvollste Divination und Theorie nichts gilt, wenn ihr das fehlt, was Wordsworth den „solid ground of nature" nennt. Das Experiment, die treue, kunstgerechte, mühevolle Messung, die planvolle Sammlung aller der Erfahrungstatsachen die nur das Laboratorium ermöglicht, die kritisch gewogenen Mittelwerte der stationären Zahlenreihen, die das Ergebnis der physikalischen Beobachtung sind, sie bilden den festen Boden, den die Theorie haben muß, um keinen Ikarusflug zu unternehmen. Es ist Kaysers großes und dauerndes Verdienst, in seinen Arbeiten mit Runge, wie in seinen späteren spektroskopischen Messungen diesen festen Grund geschaffen zu haben. Auch heute noch, nach 35 Jahren, sind viele jener Messungen nicht übertroffen, manche noch nicht wiederholt und sie bilden auch heute noch das unentbehrliche Rüstzeug jedes experimentellen wie theoretischen Spektroskopikers. So ist z. B. die alte Messung des Eisenspektrums auch heute noch die vollständigste, die existiert, und nur der Spezialist vermag die Fülle der Einzelbeobachtungen und Angaben voll zu würdigen, die sich in jenen Arbeiten im Überfluß finden.

Das System der Wellenlängennormalen, das Kayser und Runge schon 1888 beschäftigte, ist von Kayser nicht aus

den Augen verloren worden. Das Problem der Messung der Spektra der Elemente hat eine gewisse Ähnlichkeit mit der Aufgabe der Bestimmung der Sternörter. Hier wie dort muß zunächst ein System von Fundamentalnormalen geschaffen werden. In beiden Fällen ist nur eine schrittweise Verbesserung möglich. Beidemale endlich erschien die Aufgabe zunächst leicht, um ihre Schwierigkeiten in ungeahntem Maße zu entfalten, sobald man von der ersten Dezimale zur zweiten und dritten vordrang. Kayser gehört zu den Gründern der früheren International Union for Cooperation in Solar Research, die es als eine ihrer Hauptaufgaben betrachtete, eben jenes internationale System zu schaffen, das zugleich die systematische Messung der Spektra aller Elemente umfaßt. Zehn Jahre lang sind diese Arbeiten mit unter Kaysers Führung weiter gegangen, bis der Krieg das gemeinsame Kulturwerk, wie so viele andere, unterbrach. Freilich nicht ganz. Denn wenn auch jetzt getrennt weiter gearbeitet wird, so geschieht es doch nach den alten Richtlinien Kaysers, und es unterliegt keinem Zweifel, daß die Mittelung der Endwerte ohne nationale Gewichte erfolgen wird.

Zwanzig Jahre seiner Arbeitszeit hat Kayser seinem Handbuche gewidmet, das in den Jahren 1900 bis 1912 erschien. Eine neue Auflage der ersten Bände war im Druck, als der Krieg ausbrach und ist unvollendet geblieben. Ein siebenter, Ergänzungsband, ist unter der Presse. Der Entschluß, seine ganze Kraft diesem Werke zu widmen und die Fortsetzung seiner experimentellen Arbeiten seinen Schülern zu überlassen, ist Kayser schwer geworden und bedeutete ein Opfer, das er in manchen Augenblicken bereut hat. Das Wort Beaumarchais, das die Bücher mit den Kindern vergleicht: „conçus avec volupté, nourris avec peine, nés avec douleur" gilt besonders von einem so unendlich mühevollen Werke, wie

es das Kaysersche ist. Doch seine Fachgenossen danken es Kayser darum doppelt, daß er seine Erfahrung, Arbeitskraft und seine unvergleichliche Kenntnis des Gegenstandes und seiner Literatur so selbstlos in ihren Dienst gestellt hat. Ohne die Bände des Kayserschen Handbuches ist heute eine spektroskopische Arbeit kaum mehr denkbar, und es steht außer allem Zweifel, daß der Aufschwung der Spektroskopie im letzten Jahrzehnt wesentlich durch jenes Handbuch gefördert und mit herbeigeführt worden ist. Eine Vollendung des Werkes ist nicht möglich, da die Wissenschaft fortschreitet, wohl aber seine Fortführung. So gelten denn unsere guten Wünsche besonders dem neuen Bande.

Der knappe Rahmen einer Widmung verbietet ausführlich zu sein. Allein mit einem Worte müssen wir der Persönlichkeit dessen gedenken, dem die Widmung gilt. Kayser gehört zu den nunmehr schon stark zusammengeschmolzenen Kreise der Schüler Helmholtz. Nach dem Vorbilde ihres gefeierten Meisters vereinigt seine ehemaligen Mitarbeiter eine gewisse klassische Strenge gegen Halbes und Unfertiges, gegen bloße Spekulation und gegen enges Spezialistentum. Humane oder wenn man sie im rechten Sinne nehmen will, humanistische Geistes- und Herzensbildung galt vielmehr Helmholtz als Postulat auch des Physikers.

Die Freunde und Schüler Kaysers kennen und schätzen ihn auch in dieser Hinsicht als echten Schüler und Nachfolger seines großen Meisters. Aus solcher Atmosphäre erwächst zugleich eine Herzlichkeit und Wärme unserer Glückwünsche, die selbst im strengen Gewande der „Annalen der Physik" erkennbar sein darf und soll.

Bonn, im März 1923.

Im Auftrage der Redaktion
H. Konen.

H. Xoncn.

1923. № 9—12.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 71.

1. *Über die Öffnungsfunkenspektren und ihre Anwendung in der chemischen Analyse;* von C. Auer von Welsbach.

Zur Zeit, da Kirchhoff und Bunsen ihre berühmte Arbeit „Chemische Analyse durch Spektralbeobachtungen" veröffentlichten und damit die wissenschaftliche Welt in Bewunderung und Erstaunen versetzten, hätte man mit Recht erwarten können, daß nunmehr die chemische Analyse in neue Bahnen gelenkt und daß über kurz oder lang der Spektralapparat zu den unentbehrlichen Hilfsmitteln des analysierenden Chemikers zählen würde.

Diese Erwartung hat sich bekanntlich nicht oder wenigstens nicht ganz erfüllt. Wohl kam die Spektralanalyse auf manchen chemischen Gebieten wie z. B. dem der seltenen Erden, die auf chemischen Wege nicht mit Sicherheit zu unterscheiden sind, zur allgemeinen Geltung, aber zum Gemeingut der mit der anorganischen Analyse sich beschäftigenden Chemikern ist sie nicht geworden. Heute noch müht man sich in den chemischen Laboratorien vielfach mit umständlichen und höchst unzuverlässigen Reaktionen ab, in Fällen, wo eine ganz kurze Beobachtung des Funkenspektrums der Probe genügt hätte, vollen Aufschluß zu erbringen. Das ist zweifellos eine Art Rückständigkeit und diese ist insoweit sehr zu bedauern, als dadurch manche, für die Wissenchaft wichtige Entdeckung verloren gegangen sein dürfte. Es mag sein, daß die Vernachlässigung, die den Spektralreaktionen seitens der Chemiker widerfahren ist, zum Teil in der Unzugänglichkeit der Vorrichtungen gelegen war, die zur Erzeugung des leuchtenden Dampfes zur Verfügung standen. Ich habe diese Übelstände selbst sehr lebhaft empfunden, als ich vor vielen Jahren an die Untersuchung der seltenen Erden herantrat. Es war daher schon damals mein Bestreben, jene Entladungsform des elektrischen Stroms zu ermitteln, die den Anforderungen des Chemikers am besten zu entsprechen vermochte. Ich fand sie

in der Bildung des Öffnungsfunkens. Wenn man die bei der Bildung des Öffnungsfunkens sich abspielenden Vorgänge näher ins Auge faßt, so lassen sich die Vorteile, die diese Art von Funkenbildung für gewisse spektrale Zwecke bietet, leicht erkennen. Bei der Berührung der Elektroden tritt zunächst ein Anfritten der vom Strome getroffenen Teilchen ein, was, falls zwischen den Polen Fremdkörper eingelagert sind, zu einer Art Elektrolyse Anlaß gibt. Beim Abheben eines der Pole werden diese hocherhitzten Teilchen aus dem Gefüge gerissen, in Dampf verwandelt und dieser vermittelt, sofern er genügende Leitfähigkeit besitzt, die Bildung des Öffnungsfunkens, der durch rasche Bewegung der Pole auseinander gezogen, schließlich zum Erlöschen gebracht wird. Solcher Art ist es leicht erklärlich, daß die Öffnungsfunkenspektren unter normalen Verhältnissen frei von Luftlinien sind, nur das Spektrum der Polsubstanz geben und daß zu ihrer Bildung bei entsprechender Wahl der Elektroden Körper jeglicher Art, also auch sehr schwer schmelzbare, pulverförmige Proben der Spektraluntersuchung unterworfen werden können. Dieser letztere Umstand ist für die chemische Analyse von nicht zu unterschätzender Bedeutung, weil gerade diese in den verschiedenen Lösungsmitteln schwer oder unlöslichen Proben chemisch schwierig zu untersuchen sind und oftmals sehr wichtige und wissenschaftlich interessante Körper enthalten.

In einer, Mitte des vorigen Jahres der Akademie der Wissenschaften in Wien übergebenen Arbeit[1]) habe ich die Apparate geschildert, die zur Erzeugung des Funkenspektrums bei meinen chemisch analytischen Arbeiten verwendet wurden. Die für die visuelle Beobachtung der Spektren bestimmten, sind sehr einfach gebaut und daher ohne große Kosten zu beschaffen. Sie sind gegen Fehlgriffe beim Experimentiren fast unempfindlich und keiner nennenswerten Abnützung unterworfen. Solche Funkenapparate sind in meinem Laboratorium seit mehr als zwanzig Jahren im Gebrauch und haben trotz starker Beanspruchung wesentliche Reparaturen bis jetzt nicht nötig gehabt.

Die Öffnungsfunkenspektren sind im allgemeinen gesprochen außerordentlich charakteristisch und durch ihren

1) C. Auer von Welsbach, Spektroskopische Methoden der analytischen Chemie. Ber. d. Wien. Akad. IIb 131. 1922.

hohen Glanz ausgezeichnet, und wer die reinen Elementspektren einmal gesehen hat, erkennt sie leicht wieder. Schwieriger aber wird die Erkennung, wenn sich mehrere Spektren übereinander lagern, dann verschwindet das Typische mehr und mehr, so daß oft selbst der geübte Beobachter auf den ersten Anblick nicht mehr mit Bestimmtheit sagen kann, mit welchen Körpern er es zu tun hat. Man hat in ähnlichen Fällen versucht durch Skalen u. dgl. die Lage der Linien zu ermitteln. Das ist ein ebenso umständliches als ungenügendes Orientierungsmittel, denn abgesehen davon, daß hierbei das Auge stets zwischen Spektralerscheinung und der Tabelle oder den Tafeln hin und her wandern muß und dadurch in der Beobachtung gehindert und gestört wird, müßte man zumeist eine ziemlich große Anzahl von Linien bestimmen, um klar darüber zu werden, welche Spektren zum Vergleiche heranzuziehen wären. Ich war daher bestrebt ein bequemeres und besseres Vergleichsverfahren ausfindig zu machen. Allein diese Aufgabe zu lösen war nicht leicht, und alle Versuche, das ganze sichtbare Spektrum zum Zwecke des Vergleichens in einwandfreier Gestalt festzuhalten, mißlangen mehr oder weniger. Erst mit der Einführung hochempfindlicher panchromatischer Trockenplatten eröffnete sich ein gangbarer Weg und auf diesem fortschreitend, gelang es mir nach jahrelangem Bemühen mein Ziel zu erreichen. Das Resultat dieser Arbeiten liegt nun in Gestalt eines alle wichtigen Spektren enthaltenden Diapositivbildes vor, das durch geeignete Vorrichtungen in das Gesichtsfeld des Beobachtungsfernrohrs gebracht, dort mit den leuchtenden Spektren zum Vergleiche kommt.

In der zitierten Abhandlung findet sich auf Tafel IV ein direkter Bromsilberabdruck einer derartigen Platte. Der ganze Apparat in Verbindung mit dem Spektroskop (das Fernrohr ist abgenommen) ist auf Tafel V derselben Arbeit in naturgetreuer Darstellung wiedergegeben. Diese nicht allzu komplizierte Vorrichtung kann bei jedem Glasprismenspektroskop angebracht werden. Nur dürfte es im Hinblick auf die verschiedenartige Dispersion der Prismen nicht immer gelingen, alle Linien in gleichmäßige Koinzidenz mit den leuchtenden Linien zu bringen; kleine Verschiebungen namentlich gegen die Mitte des Spektrums zu dürften sich stets bemerkbar machen. Das hat indes nicht viel zu sagen, weil durch eine

genügende Anzahl Leitlinien eine bezirksweise Feineinstellung ermöglicht wird. Es ist wohl kaum nötig zu sagen, daß auf dem Wege der mehrfachen Übertragung, d. i. von der Originalaufnahme des Spektrums, der folgenden Vergrößerung, der Kopie im Bromsilberdruck bis zur schließlich erfolgten Aufnahme auf der hart und dicht arbeitenden Diapositivplatte die Spektralbilder viele ihrer Feinheiten eingebüßt haben, und daß daher die Spektren der „Vergleichstafel" nur einen mehr oder minder gelungenen Abklatsch der leuchtenden Spektren darstellen. Daß man solche Tafeln mit geeigneteren Mitteln, als sie mir zu Gebote standen in weit vollkommenerer Ausführung wird herstellen können, wenn man will, vielleicht sogar in Farben, ist durchaus im Bereiche der Möglichkeit gelegen. Ich habe die Mängel, die dermalen der Vergleichstafel in dieser Hinsicht noch anhaften, bei meinen Arbeiten als nicht besonders störend gefunden, weil ich in schwierigeren Fällen stets die Spektren direkt miteinander zu vergleichen pflege. Das ist freilich ein etwas umständliches Verfahren, aber ohne Zweifel das weitaus sicherste zur Identifizierung eines Spektrums. Allein man benötigt hierzu eine größere Anzahl scheibenförmiger Platinpole, die in Ansehung des stetig steigenden Platinpreises heute ziemlich teuer zu stehen kommen. Eine Verfeinerung der Vergleichstafel wäre daher sehr wünschenswert, denn dadurch würde der direkte Vergleich der Spektren auch für den weniger geübten Beobachter in den meisten Fällen sich als entbehrlich erweisen. Schon durch Ausschaltung des die Spektrallinien nicht völlig scharf wiedergebenden Bromsilberdrucks bei dem Reproduktionsverfahren, ließe sich eine Diapositivplatte herstellen, die manche Mängel der jetzt in Verwendung stehenden nicht mehr zeigen würde. Ich werde diese Arbeit ausführen, falls aus dem Kreise meiner Fachgenossen die Anregung hierzu erfolgen sollte.

Die Öffnungsfunkenspektren sind von seiten der Spektroskopiker bisher nur wenig beachtet worden. Wie ich glaube mit Unrecht, denn sie bieten mannigfache interessante Erscheinungen dar. Einige seien an dieser Stelle kurz erwähnt. Bei der spektroskopischen Prüfung von Gemengen kann es vorkommen, daß gewisse Linien und Liniengruppen eines Elementes im Gegensatze zu anderen Linien desselben Körpers verblassen, ja oft ganz zurücktreten, so daß es den Anschein

erweckt, als hätte eine Spaltung des Elementes stattgefunden, was, wie die weitere Prüfung in den meisten von mir beobachteten Fällen zeigte, in Wirklichkeit nicht der Fall war. Merkwürdiger noch als das Verschwinden gewisser Linien sind die spektralen Veränderungen, die ein Elementspektrum durch die Gegenwart anderer Körper erfahren kann. In dieser Hinsicht möchte ich auf das Platinspektrum verweisen. Das Öffnungsfunkenspektrum dieses Elements wird bei Gegenwart leicht flüchtiger Substanzen wie Natrium oder Zink, sobald es auch nur für einen Moment zur wirklichen Bogenbildung gekommen ist, nachhaltig verändert. Ursprünglich ganz lichtschwache Linien des gewöhnlichen Funkenspektrums werden zu den glänzendsten des ganzen Spektrums, wogegen andere ganz verblassen, so daß das Spektrum nunmehr einen völlig veränderten Eindruck macht. Die Annahme, daß es sich hierbei um eine Art Umwandlung des Funkenspektrums in das Bogenspektrum handle, trifft nicht zu, teils weil bei Platin die Funken und Bogenspektren keine erheblichen Unterschiede aufweisen, teils weil das umgewandelte Öffnungsfunkenspektrum auch bei lebhafter Schwingung der Pole, die jedes Erglühen ausschließt, stetig erhalten bleibt. Es wäre von großem Interesse diese spektralen Veränderungen mit Hilfe großer Gitter einer exakten Untersuchung zu unterziehen. Ich habe vor mehreren Jahren beabsichtigt, diese Versuche anzustellen und habe zu diesem Zwecke mehrere für starke Ströme eingerichtete Funkenapparate herstellen lassen, bin aber bis jetzt nicht dazu gekommen sie zu benützen. Ich stelle sie hiermit deutschen Physikern, die sich mit diesen Untersuchungen beschäftigen wollen, zur Verfügung.

Schloß Welsbach, Post Meiselding, Kärnten, Febr. 1928.

(Eingegangen 16. Februar 1928.)

2. *Die Spektralanalyse der seltenen Erden, von J. M. Eder.*

Seit einer Reihe von Jahren befasse ich mich mit der Untersuchung der seltenen Erden, welche nach ihrer Basizität, mit La als der stärksten Base beginnend, sich in folgender Reihe etwa anordnen lassen: La, Pr, Nd, Sa, Eu, Gd, Tb, Y, Dy, Ho (Nh), Er, Tu, Ad, Cp und schließlich das eine Ausnahmestellung einnehmende Ce. Davon sind die Spektren Ce, La, Pr und Nd gut bekannt, die anderen aber bedurften eines gründlichen Studiums.

Sowohl die Linien- als Bandenspektren dieser seltenen Erden sind außerordentlich linienreich, weshalb ihre Auflösung nur in großen Gitterspektrographen möglich ist. Der allgemeine Habitus dieser Spektren, namentlich der Bandenspektren, ergibt sich allerdings besser aus Spektrumphotographien mit kleinen Konkavgittern oder mit Quarz-Spektrographen mit Objektiven von $^3/_4$—1 m Brennweite. Eine solche gute Übersicht bietet der „Atlas typischer Spektren" von Eder und Valenta, 1911, herausgegeben von der Akademie der Wissenschaften in Wien, worin zahlreiche Spektren heliographisch abgebildet und nach Wellenlängen orientiert sind.

Für die Spektralanalyse der seltenen Erden, für Wellenlängenmessungen und zur Identifizierung der Spektren sind *Bogenspektren* mit großen Konkavgittern besonders gut geeignet; sie sind im Bau einfacher als die Funkenspektren und werden nicht durch das Luftspektrum verwirrt.

Viele seltene Erden geben, außer ihren Linienspektren auch charakteristische Bandenspektren. So z. B. Yttrium; es färbt auf Kohlenelektroden schon in kleinen Mengen den elektrischen Flammenbogen prächtig feuerrot und liefert Licht von großer Leuchtkraft, das wohl für spezielle Beleuchtungszwecke sehr geeignet ist. Sie sind durch die Yttriumbanden im roten Bezirke verursacht, welche zwei starke Gruppen mit je 6 Kanten zu bilden scheinen, die nach der roten Seite des Spektrum abschattiert sind; die erste dieser starken Banden beginnt bei 5972, die zweite bei 6132. Eine gute Photographie

dieser Banden bei kleiner Dispersion ist im Atlas typischer Spektren abgebildet. Bei großer Dispersion gelang mir später die Auflösung dieser Banden im Spektrum zweiter Ordnung in zahlreiche regelmäßig angeordneten Linienscharen, deren Hauptgruppen ich mit α und β und deren schwächere ich mit γ bezeichnete. Davon maß ich etwa 1000 Bandenlinien nebst 760 Linien des Yttriumlinienspektrums von 7881 bis 2821 (Sitzungsber. der Akad. d. Wissenschaften, Wien, math.-naturw. Kl., Abt. IIa, Bd. 125, S. 383, 1916). Da das von mir benützte Yttriumsulfat von C. Auer v. Welsbach von großer Reinheit war und mir Vergleiche mit den Präparate Urbains und Haitingers möglich waren, so geben die von mir aufgestellten Wellenlängentabellen das *Standardspektrum des Yttriums.*

Sobald das Yttriumspektrum festgestellt ist, kann man der auf chemisch-analytischem Wege hergestellten Fraktion Yttrium-Erbium einerseits und der Erbium-Thulium-Fraktion anderseits nähertreten. Dies geschah (a. a. O. S. 105) in meinen Untersuchungen über das Spektrum des Erbiums. Ich fand z. B. in der Erbium-Yttriumfraktion die Hauptlinien des Yttrium und Holmiums, wogegen Terbium, Dysprosium, Europium und Gadolinium fehlten. Andererseits finden sich in der Auerschen Fraktion Erbium-Thulium dieselben Erbiumlinien wieder. Diese Linien gehören dem *wahren Erbium* an, und ich maß 2800 Linien dieses Spektrums (Sitzungsber. der Akad. d. Wiss. Wien, IIa, S. 790, 1916).

Das Erbium erteilt dem elektrischen Flammenbogen eine lebhaft gelblich-grüne Färbung, welche durch Banden, deren Hauptkante bei 553 liegt, verursacht wird.

Als ich die Spektrallinien verfolgte, welche in den verschiedenen benachbarten chemisch-analytischen Fraktionen von Erbium-Yttrium und Erbium-Thulium teils konstant bleiben, teils mit variabler Helligkeit abklingen oder auftauchen, kam ich zu dem Schlusse, daß noch unbekannte Elemente in den Gruppen Yttrium, Erbium und Thulium vorhanden sein müssen.

Das Element *Thulium* existiert ohne Zweifel als wahres Element; ich habe dessen Spektrum mit Auerschen Präparaten (a. a. O. 1915) mit 887 Linien von 8017 bis 2310 genau gemessen und die Vermutung ausgesprochen, daß die Auer-

schen Fraktionen der Thuliumpräparate einerseits gegen Aldebaranium, andererseits gegen Erbium noch zwei unbekannte Elemente enthalten dürften, so daß ich eine bei der chemischen Fraktionierung erfolgte Spaltung des Thuliums in zwei neue Elemente annahm, die ich nach dem Vorschlage C. Auer v. Welsbachs als *Denebium und Dubhium* bezeichnete und in den charakteristischen Linien angab (a. a. O.). Das Denebium ist nebst Aldebaranium, Cassiopeium und Thulium hauptsächlich in den Mittelfraktionen der Aldebaranium-Thuliumreihen enthalten und scheint mir ziemlich sicher zu sein. Das Dubhium konnte ich nur mit wenigen Linien zu identifizieren suchen und erscheint mir weniger sicher zu sein.

Es ist erwähnenswert, daß C. Auer v. Welsbach die Elemente der Yttergruppe (Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Ad, Cp) durch mehrhundertfache Fraktionierung der Doppel-Ammonoxalate erhalten hat.

Das so hergestellte „reine" *Thulium* (Neo-Thulium) ist vom Aldebaranium weiter entfernt als das Denebium; es konnte bisher jedoch von Aldebaranium, Erbium und Denebium nicht völlig getrennt werden. Die Zwischenfraktionen zwischen Thulium und Erbium enthalten das von mir hypothetisch angenommene Element „Dubhium".

Das *Cassiopeium* Auers (= *Lutecium* nach Urbain) ist spektralanalytisch ebenso wie das *Aldebaranium* Auers (= *Neo-Ytterbium* nach Urbain) sehr wohl definiert. Ich habe alle diese Spektren von dem bis dahin unbekannten roten Bezirk bis ins äußerste Ultraviolett sicher gestellt (Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien, IIa, S. 707, 1915), wobei auch Präparate von Auer, Cleve und Urbain herangezogen wurden. Der vom Cassiopeium zwischen Kohlenelektroden erzeugte elektrische Flammenbogen leuchtet prachtvoll blaugrün, was darauf zurückzuführen ist, daß neben dem hauptsächlichem Linienspektrum noch ein charakteristisches Bandenspektrum auftritt, das in Eder und Valentas „Atlas typischer Spektren" 1911 abgebildet ist und von mir 1915 genau gemessen wurde. Auch das Aldebaranium zeigt im Flammenbogen eine schöne grüne Färbung, gibt aber ein weniger deutliches Bandenspektrum.

Das *Samarium*, welches ein keineswegs völlig zerlegtes Element zu sein scheint, gibt ein enorm linienreiches Spektrum,

Es färbt den elektrischen Flammenbogen schön rosenrot. Ich untersuchte verschiedene Samariumpräparate, unter welchen das Auersche das reinste war. Die verschiedenen chemischen Fraktionen der Präparatenreihe Samarium, Europium und Gadolinium zeigen bei der von mir vorgenommenen spektralanalytischen Untersuchung und Ausmessung der Spektren, daß das eigentliche Samarium im Sinne der derzeitigen chemischen Forschung jenes Element ist, das an Basizität unmittelbar zunächst dem Europium liegt. In der zwischen den reinen Europium- und den reinen Samariumfraktionen liegenden Fraktionen tritt eine Anzahl neuer Linien auf, welche wahrscheinlich einem neuen Element angehören (Eder, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien, IIa, 1916), worauf ich aber erst bei der spektralanalytischen Untersuchung des Europiums und der Europium-Samariumfraktionen aufmerksam wurde (vgl. weiter unten).

Ein wichtiges und relativ rein hergestelltes Element ist das *Gadolinium*. Es färbt den elektrischen Flammenbogen schön karminrot, was von dem auf einem kontinuierlichem Grunde gelagerten Bandenspektrum im roten Bezirke herrührt. Weitaus ausgedehnter ist das Linienspektrum, von dem ich 2438 wohldefinierte Linien gemessen habe; das Spektrum dieses Elementes kann als ganz sichergestellt betrachtet werden.

Eines der seltensten Elemente ist das *Europium*. An das Samarium schließt sich das Europium, Gadolinium und Terbium nach der Seite der schwächer basischen Erden an. Eberhard hat ein unltraviolettes Stück des Spektrums eines Europiumpräparates von Urbain gemessen; von mir wurde es in vollem Umfange mit einem Auerschen Präparate von rot bis ins äußere Ultraviolett gemessen. Es haftet allen Europiumpräparaten hartnäckig Gadolinium und Samarium an, deren Linien aus dem Europiumspektren eleminiert werden können. Diese Untersuchungen zeigten, daß das Europium ein wahres Element ist.

Ich habe über 1100 Linien im Bogenspektrum des Europiums ausgemessen. Das Europium erteilt nicht nur dem elektrischen Flammenbogen eine schöne Rotfärbung, sondern es färbt auch (am besten das Chlorid) die Bunsenflamme eines Gasbrenners kräftig rot, ähnlich wie die Strontiumsalze.

Die Europium- und Samariumpräparate und zum Teil

auch die des Gadoliniums waren von C. Auer durch Fraktionierung der Magnesiumdoppelnitrate aus stark salpetersaurer Lösung hergestellt worden.

Sehr interessant verhält sich das Europium zu dem nicht völlig zerlegtem Samarium.

C. Auer v. Welsbach stellte durch die vielfache Fraktionierung der Europiumpräparate ein Präparat zwischen Samarium und Europium her, in welchem das ganze Europiumspektrum enthalten war. In diesem Spektrum erscheint aber von dem verunreinigendem Samarium nur ein Teil der sogenannten Samariumlinien, des sogenannten reinen Samariums. Dieses Partialspektrum des Samarium gesellt sich der Samarium-Europiumfraktion hartnäckig bei, geht jedoch in die von Europium freien Samariumfraktionen nicht über. Dies berechtigt zu der Annahme, daß ein neues bisher unbekanntes Element zwischen dem Europium und dem Samarium liegt, von welchem ich mehrere hundert Linien festgestellt habe und das ich vorläufig „*Eurosamarium*" nannte (Eder, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. IIa, 1917). Von dem linienreichen Samariumspektrum habe ich 2800 Linien gemessen, dabei aber noch viele schwache Linien weggelassen (a. a. O. S. 580).

Im Anschlusse an obige Untersuchungen studierte ich 1918 das Bogenspektrum des Dysprosiums und die Zwischenfraktionen einerseits von Terbium und Gadolinium und andererseits von Terbium-Dysprosium. Die Ausmessung der dazugehörigen Spektren (von Präparaten Auers) mit ihren tausenden von Linien war sehr zeitraubend, ergab aber den chemisch wichtigen Befund, daß zwischen Gadolinium und Terbium kein bisher unbekanntes Element liegt; aber in den Terbium-Dysprosiumfraktionen findet sich das Spektrum eines anderen neuen, dem Terbium nahestehendem Elementes, mit anderen Worten, es ergibt sich, daß das Terbium weiter spaltbar ist (Eder, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien, IIa, S. 1099, 1918).

Die Terbiumpräparate färben den elektrischen Flammenbogen gelblichweiß, Verunreinigungen mit Dysprosium machen die Flamme grünlich.

Das *Terbium* bietet der spektralanalytischen Untersuchung große Schwierigkeiten, weil sein Spektrum außerordentlich linienreich ist und wenig markante Linien zeigt, so daß dieses

Element spektralanalytisch schwer faßbar ist. Man muß behufs Eliminierung der fremden Linien die besser definierten Spektren des Dysprosiums und Gadoliniums genau kennen, weshalb ich diese Elemente früher untersuchte.

Die Mittelfraktionen der Auerschen Terbinreihen ergeben Terbiumpräparate, welche einigermaßen rein sind, und es gelang mir nach Eliminierung der vorhandenen Gadolinium- und Dysprosiumlinien die Sicherstellung von mehreren 1000 Terbiumlinien (Eder, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. IIa, S. 421, 1920 und 1922, S. 199). Dabei war die Vergleichung mit Urbain-Präparat auf Grund der Messungen Eberhards durchgeführt worden. Es ist zweifellos, daß in der Hauptsache sowohl bei Auer als bei Urbain dasselbe Element Terbium vorlag und daß das Terbium ein wahres Element ist.

Beim Vergleich der Linien der verschiedenen Fraktionen der Auerschen Terbiumpräparate fand ich gewisse Liniengruppen, die in den Zwischenfraktionen Terbium–Dysprosium vorkommen, aber geschwächt in die mittleren Hauptfraktionen des Terbiums übergehen und andererseits in Dysprosiumspektren fehlen oder nur schwach auftreten. Diese Linien unterscheiden sich durch dieses Verhalten von den Hauptlinien des Terbiums, aber auch von Dysprosium. Ich maß mehrere hundert dieser Linien, welche den berechtigten Grund zur Annahme eines bisher unbekannten Elementes darbieten und ich schlug für dieses den Namen „*Welsium*“ (nach Auer v. Welsbach) vor (a. a. O.).

Die Untersuchung des *Holmium*spektrums, welche ich schon begonnen hatte, erweckte bei mir die Überzeugung, daß dieses außerordentlich linienreiche Bogenspektrum mit seiner schwankenden Intensität der Linien so wenig Garantien der Reinheit der bisher hergestellten besten Holiumpräparate darbietet, daß ich von der Ausmessung und Diskussion dieser Spektren absah. Man kann mit diesem Material nicht weiter kommen als Exner und Haschek mit ihren summarischen Messungen.

C. Auer v. Welsbach unternahm neuerdings die weitere chemische analytische Fraktionierung dieser Holmiumpräparate und er scheint der Spaltung des Holmiums näher getreten zu sein. Die Spektroskopie dieses problematischen Elementes bleibt weiteren Forschungen überlassen.

Meine bisher vorliegenden Wellenlängenmessungen des Bogenspektrums der seltenen Erden, die viele tausende Linien umfassen, und in den Sitzungsbericht der Akademie der Wissenschaften in Wien (math.-naturw. Kl. IIa, 1914—1922) veröffentlicht sind, ergaben die Wahrscheinlichkeit der Existenz noch unbekannter Elemente in der Gruppe der seltenen Erden, deren Einordnung in die Reihe der seltenen Erden an der Hand der Wellenlängenmessungen der bisher bekannten Elemente vorgenommen werden konnte.

An der Hand meiner Wellenlängentabellen ist der weitere Weg für die chemische und spektralanalytische Erforschung dieser Elemente gezeigt.

Wien, Februar 1928.

(Eingegangen 10. Februar 1928.)

3. *Symmetrische Linienserien im Eisenspektrum; von A. Hagenbach und H. Schumacher†.*[1])

Die optischen Spektren der hochmolekularen Elemente haben bis jetzt allen Versuchen einer Auflösung in Serien widerstanden. Das so außerordentlich viel untersuchte Eisenspektrum, das besonders infolge der sorgfältigen Ausmessung und kritischer Durchsicht durch H. Kayser fast ausschließlich als Normale dient, hat außer ein paar Dubletts mit konstanter Schwingungsdifferenz nichts von Gesetzmäßigkeit erkennen lassen. Erst im Jahre 1919 ist von einem[2]) von uns eine neue bis jetzt unbekannte Gesetzmäßigkeit symmetrischer Anordnung serienmäßiger Liniengruppen entdeckt worden. Da die Publikation in Deutschland wenig zugänglich ist, soll hier zunächst das Wesentliche davon wiederholt, und dann über die daran anschließende mathematische Fassung und zahlenmäßige Prüfung berichtet werden.

In einer mit einem Glasspektrographen aufgenommenen Photographie eines Zinkbogenspektrums, in der Eisen als Verunreinigung auftrat, wurde in der Gegend von 5000 Å.-E. eine Liniengruppe symmetrischer Anordnung bemerkt. Die zahlenmäßige Prüfung ergab, daß in der Tat diese Gruppe aus Linien bestand, die in bezug auf die Schwingungszahlen — nicht Wellenlängen — eine symmetrische Lagerung aufwiesen. Um die Gruppe vollständig zu erfassen, wurden systematisch mit immer längeren Expositionszeiten Bogenaufnahmen mit

1) Die zahlenmäßigen Rechnungen sind von H. Schumacher durchgeführt worden, blieben aber wegen seiner langen, leider tödlich verlaufenden Krankheit längere Zeit liegen. Es ist für mich eine Dankes- und Ehrenpflicht, auch das, was er auf seinem Krankenlager gerechnet hat, nach Möglichkeit hier zu verwenden. A. Hagenbach.

2) Aug. Hagenbach, Arch. de Genève 1. S. 231. 1919.

Eisenelektroden angefertigt. Dabei stellte sich heraus, daß es sich um zwei ineinander gelagerte Gruppen (Doppelgruppe) handelte. Bei langer Expositionszeit (normal ausexponierte Platte) ist die Gesetzmäßigkeit nicht mehr ohne weiteres erkenntlich, da sich noch andere nicht dazu gehörige Eisenlinien dazwischen lagern und das einfache Bild unübersichtlich machen.

Zur genauen Prüfung wurden in erster Linie die im Kayserschen Handbuch veröffentlichte Tabelle des Eisenspektrums in internationalen Einheiten benutzt und dann besonders wegen der Intensitätsverhältnisse die Spektralatlanten von Fabry und Buisson, von Eder und Valenta, sowie von Hagenbach und Konen neben den Wellenlängentabellen von Kayser 1910, Fabry und Buisson, Hasselberg und Burns herangezogen. Intensitätsschätzungen der ersten Gruppe sind auf unserer oben genannten Aufnahme und zwar *vor* Auffinden

Tabell

Intensitä

Nr.	λ	$\lambda_{verwendet}$	K.&R.	K.1910	B.	F.&B.	Hlb.	H
1	—	5098,70	4	—	4	4	—	
2	5006,14	5005,935	5	4	5	5	4	
	5005,73		4	3	4	4	1	
3	4957,62	4957,465	5	5	10	8	6	
	4957,31		4	4	7			
4	4920,52	4919,765	6	7	10	10	6	
	4919,007		5	5	8	8	5	
5	4891,51	4891,145	6	6	9	10	6	
	4890,78		5	5	7	8	4	
6	4872,12	4871,74	5	4	6	7	4	
	4871,33		5	5	8	8	5	
7	—	4859,758	5	4	5	5	4	
8	—	4848,90	1	—	1	1	—	
9	—	4845,65	1	1	2	1	—	
								Grup
1	—	5068,79	5	3	4	4	—	
2	—	4994,14	3	2	3	4	—	
3	—	4938,83	4	3	5	4	1	
4	—	4903,325	5	4	5	5	2u	
5	—	4878,225	4	4	5	5	3	
6	—	4863,66	1	1	2	2	—	
7	—	4855,69	1	1	2	2	—	

der Gesetzmäßigkeit bei einer Ausmessung von uns notiert worden. Die Angaben beziehen sich somit auf Eisen als Verunreinigung.

Bei der weiteren Durchforschung des Eisenspektrums stießen wir auf eine zweite ganz analoge Doppelgruppe im Ultraviolett zwischen 3600 und 3770 Å.-E. In den folgenden Tabellen wollen wir die Verhältnisse klarlegen. Die beiden ineinander gelagerten Gruppen im Grün bezeichnen wir mit I und II, und die im Ultraviolett zusammenliegenden mit III und IV. Wir zählen die Linien in allen Gruppen von der Symmetriestelle aus mit 1, 2, 3 usw. nach links und rechts (λ_l und λ_r, ν_l und ν_r). Die innersten Linien haben die Nummer 1. In der Gruppe I sind die Linienpaare 2—5 Doppellinien. Auf unserer Aufnahme mit Glasprisma aufgenommen, ist keine Trennung vorhanden, und unsere Intensitätsschätzungen beziehen sich somit auf die aus beiden Komponenten bestehen-

r Gruppe I.

.	λ	$\lambda_{verwendet}$	K. & R.	K. 1910	B.	F. & B.	Hlb.	Hgb.
	—	5171,61	5	—	7	5	5	—
	5270,35	5269,94	6	4	8	7	6	8
	5269,53		6	6	10	9	7	
	5328,06	5328,30	6	5	7	10	7	6
	5328,54		5	4	4		5	
	5369,96	5370,727	5 u	—	7	5	3	5
	5371,495		6	3	3	7	7	
	5404,14	5404,96	5	—	6	9	4	4
	5405,780		6	5	6	8	7	
	—	5429,70	6	5	6	8	7	3
	—	5445,04	5 u	2	2	4	2	3
	—	5455,614	6	3	6	9	7	2
	—	5463,27	5 u	3	4	8	2	—
	—	5198,72	3	2	4	3	—	—
	—	5281,81	5	4	5	4	3	—
	—	5341,03	5	4	5	5	5	—
	—	5383,38	6	5	5	6	4	—
	—	5415,19	6 u	4 u	4	7	3	—
	—	5434,527	5	4	6	6	6	—
	—	5445,04	5 u	2	2	4	2 u	—
	—	5456,48	1	—	—	—	—	—
	—	5464,29	2	—	1	—	—	—

Eisenelektroden angefertigt. Dabei stellte sich heraus, daß es sich um zwei ineinander gelagerte Gruppen (Doppelgruppe) handelte. Bei langer Expositionszeit (normal ausexponierte Platte) ist die Gesetzmäßigkeit nicht mehr ohne weiteres erkenntlich, da sich noch andere nicht dazu gehörige Eisenlinien dazwischen lagern und das einfache Bild unübersichtlich machen.

Zur genauen Prüfung wurden in erster Linie die im Kayserschen Handbuch veröffentlichte Tabelle des Eisenspektrums in internationalen Einheiten benutzt und dann besonders wegen der Intensitätsverhältnisse die Spektralatlanten von Fabry und Buisson, von Eder und Valenta, sowie von Hagenbach und Konen neben den Wellenlängentabellen von Kayser 1910, Fabry und Buisson, Hasselberg und Burns herangezogen. Intensitätsschätzungen der ersten Gruppe sind auf unserer oben genannten Aufnahme und zwar *vor* Auffinden

Tabelle
Intensitäten

Nr.	λ	$\lambda_{verwandet}$	K.&R.	K.1910	B.	F.&B.	Hlb.	Hgt.
1	—	5098,70	4	—	4	4	—	—
2	5006,14	5005,935	5	4	5	5	4	6
	5005,73		4	3	4	4	1	
3	4957,62	4957,465	5	5	10	8	6	5
	4957,31		4	4	7			
4	4920,52	4919,765	6	7	10	10	6	4
	4919,007		5	5	8	8	5	
5	4891,51	4891,145	6	6	9	10	6	3
	4890,78		5	5	7	8	4	
6	4872,12	4871,74	5	4	6	7	4	2
	4871,88		5	5	8	8	5	
7	—	4859,758	5	4	5	5	4	1
8	—	4848,90	1	—	1	1	—	—
9	—	4845,65	1	1	2	1	—	—
								Gruppe
1	—	5068,79	5	3	4	4	—	—
2	—	4994,14	3	2	3	4	—	—
3	—	4988,83	4	3	5	4	1	—
4	—	4903,325	5	4	5	5	2 u	—
5	—	4878,225	4	4	5	5	3	—
6	—	4863,66	1	1	2	2	—	—
7	—	4855,69	1	1	2	2	—	—

der Gesetzmäßigkeit bei einer Ausmessung von uns notiert worden. Die Angaben beziehen sich somit auf Eisen als Verunreinigung.

Bei der weiteren Durchforschung des Eisenspektrums stießen wir auf eine zweite ganz analoge Doppelgruppe im Ultraviolett zwischen 3600 und 3770 Å.-E. In den folgenden Tabellen wollen wir die Verhältnisse klarlegen. Die beiden ineinander gelagerten Gruppen im Grün bezeichnen wir mit I und II, und die im Ultraviolett zusammenliegenden mit III und IV. Wir zählen die Linien in allen Gruppen von der Symmetriestelle aus mit 1, 2, 3 usw. nach links und rechts (λ_l und λ_r, ν_l und ν_r). Die innersten Linien haben die Nummer 1. In der Gruppe I sind die Linienpaare 2—5 Doppellinien. Auf unserer Aufnahme mit Glasprisma aufgenommen, ist keine Trennung vorhanden, und unsere Intensitätsschätzungen beziehen sich somit auf die aus beiden Komponenten bestehen-

1.

der Gruppe I.

Nr.	λ	$\lambda_{verwendet}$	K. & R.	K. 1910	B.	F. & B.	Hlb.	Hgb.
1	—	5171,61	5	—	7	5	5	—
2	5270,35	5269,94	6	4	8	7	6	8
	5269,53		6	6	10	9	7	
3	5328,06	5328,30	6	5	7	10	7	6
	5328,54		5	4	4		5	
4	5369,96	5370,727	5 u	—	7	5	3	5
	5371,495		6	3	3	7	7	
5	5404,14	5404,96	5	—	6	9	4	4
	5405,780		6	5	6	8	7	
6	—	5429,70	6	5	6	8	7	3
7	—	5445,04	5 u	2	2	4	2	3
8	—	5455,614	6	3	6	9	7	2
9	—	5463,27	5 u	3	4	8	2	—
II.								
1	—	5198,72	3	2	4	3	—	—
2	—	5281,81	5	4	5	4	3	—
3	—	5341,03	5	4	5	5	5	—
4	—	5383,38	6	5	5	6	4	—
5	—	5415,19	6 u	4 u	4	7	3	—
6	—	5434,527	5	4	6	6	6	—
7	—	5445,04	5 u	2	2	4	2 u	—
8	—	5456,48	1	—	—	—	—	—
9	—	5464,29	2	—	1	—	—	—

den Dubletts. Das Linienpaar 1 ist erst nach Erkennung der Symmetrie als zugehörig gefunden worden. In der Gruppe II fehlen im einen Zweig (links) die Linien 8 und 9 voraussichtlich wegen zu geringer Intensität. Wir konnten wenigstens in den Wellenlängentabellen die vermuteten Linien nicht finden.

Zuerst lassen wir in der Tabelle 1 die in Betracht kommenden Wellenlängen der grünen Doppelgruppe mit den Intensitätsschätzungen von Kayser und Runge (K. & R.), von Kayser 1910 (K. 1910), von Fabry & Buisson (F. & B.), von Hasselberg (Hlb.) und Hagenbach (Hgb.) folgen. In der ersten Kolumne steht die Numerierung der Linien, in der zweiten sind die Wellenlängen der Dubletts eingetragen. Zur Berechnung wurden von uns die Mittelwerte der beiden Komponenten verwendet. Sie haben ähnliche Lichtstärken. Ob man die äußeren oder die inneren Komponenten zur Prüfung benützt, findet man doch fast die gleiche Genauigkeit, so daß wir uns der Einfachheit halber hier darauf beschränken, nur mit den Mittelwerten zu rechnen. Man findet dieselben in der dritten Kolumne nebst den einfachen dazu gehörenden übrigen Linien. Dann folgen die Intensitäten von 1 schwach bis 10 stark.

In den Tabellen 2 und 3 sind die aus λ_l und λ_r der ersten Tabelle erhaltenen Frequenzen ν_l und ν_r der linken und rechten Zweige eingetragen nebst den arithmetischen Mitteln $\frac{\nu_l + \nu_r}{2}$. Die Übereinstimmung dieser Werte zeigt eben die Symmetrie. Wir rechneten deshalb den Mittelwert ν_m aus allen $\frac{\nu_l + \nu_r}{2}$ und bestimmten die Abweichungen der Einzelwerte δ, um den wahrscheinlichen Fehler W als Maß für die Beurteilung des Symmetriegesetzes zu verwenden.

Die Abstände symmetrischer Linien in der Gruppe II sind durchweg etwas größer wie in I, so daß die λ von II stets zwischen die λ von I zu liegen kommen. Die Symmetrieachsen der beiden Gruppen liegen um 2,453 Å.-E. voneinander entfernt.

Aus den Zahlen geht also hervor, daß sich oberhalb und unterhalb einer Symmetrielinie dieselbe Anordnung von Linien findet, so daß in einem in Schwingungszahlen aufgezeichneten Spektrum eine Liniengruppe ihr Spiegelbild hat.

Tabelle 2.

Gruppe I.

Nr.	ν_l	ν_r	$\frac{\nu_l + \nu_r}{2}$	δ	δ^2
1	196 128	193 363	194 746	19	—
2	199 763	189 755	194 759	32	1024
3	201 716	187 677	194 697	30	900
4	203 262	186 195	194 729	2	4
5	204 451	185 015	194 733	6	36
6	205 265	184 172	194 719	8	64
7	205 772	183 653	194 712	15	225
8	206 232	183 297	194 764	37	1369
9	206 371	182 041	194 706	21	441
			$\nu_m = 194\,727$		$\Sigma\delta^2 = 4063$

$$W = \pm\frac{2}{3}\sqrt{\frac{4063}{8 \cdot 7}} = \pm 5{,}7\,,$$

$$\lambda_m = 5135{,}895 \pm 0{,}151\ \text{Å.-E.}$$

Anm. Die Werte der ersten Linie links und rechts sind zur Berechnung des mittleren Fehlers und des Mittelwertes ν_m nicht herangezogen worden, weil sie erst nachträglich unter Zugrundelegung des Gesetzes aufgefunden wurden und zudem als einzige Linien in der später zu besprechenden empirischen Formel größere Abweichungen aufweisen. In bezug auf die Symmetrie passen sie sehr gut, wie aus dem δ hervorgeht.

Tabelle 3.

Gruppe II.

Nr.	ν_l	ν_r	$\frac{\nu_l + \nu_r}{2}$	δ	δ^2
1	197 285	192 355	194 820	—	—
2	200 235	189 329	194 782	38	1444
3	202 477	187 230	194 853	33	1089
4	203 943	185 757	194 850	30	900
5	204 992	184 666	194 829	9	81
6	205 606	184 009	194 807	13	169
7	205 944	183 653	194 799	21	441
8	—	183 268	—	—	—
9	—	183 006	—	—	—
			$\nu_m = 194\,820$		$\Sigma\delta^2 = 4124$

$$W = \pm\frac{2}{3}\sqrt{\frac{4124}{7 \cdot 6}} = \pm 6{,}6\,,$$

$$\lambda_m = 5132{,}943 \pm 0{,}174\ \text{Å.-E.}$$

Die Symmetrie ist in der ersten Gruppe auch in bezug auf die Dubletts vorhanden, mit Ausnahme der 6. Doppellinie, die eine einfache Linie als Spiegelbild besitzt.

Tabelle 4.

Gruppe III.

Nr.	λ_l	J	λ_r	J	ν_l	ν_r	$\frac{\nu_l + \nu_r}{2}$	δ	δ^2
1	3669,31	4	3697,48	3	272 531	270 458	271 495	20	400
2	3647,84	5	3719,93	6	274 135	268 822	271 479	36	1296
3	3631,46	4	3737,13	5	275 371	267 585	271 478	37	1369
4	3618,77	5	3749,47	5	276 337	266 704	271 520	5	25
5	3608,85	5	3758,23	5	277 097	266 083	271 590	75	5625
6	3605,47	4	3763,80	5	277 356	265 689	271 523	8	64
7	3602,46	2	3767,19	5	277 588	265 450	271 519	4	16

$\nu_m = 271\,515$ $\quad \Sigma\delta^2 = 9795$

$$W = \pm \frac{2}{3}\sqrt{\frac{9795}{6 \cdot 7}} = \pm 10{,}2\,,$$

$\lambda_m = 3683{,}04 \pm 0{,}14$ Å.-E.

Gruppe IV.

Nr.	λ_l	J	λ_r	J	ν_l	ν_r	$\frac{\nu_l + \nu_r}{2}$	δ	δ^2
1	3677,63	3	3685,99	4	271 949	271 297	271 623	35	1225
2	3655,45	3	3709,24	4	273 564	269 597	271 580	8	64
3	3638,29	3	3727,09	3	274 844	268 306	271 575	13	169
4	3623,20	5	3743,37	3	275 998	267 139	271 568	20	400
5	3612,08	2	3753,62	3	276 848	266 409	271 628	44	1600
6	3606,68	4	3760,52	3	277 263	265 921	271 592	4	16
7	3603,20	3	3765,54	5	277 532	265 566	271 549	39	1521

$\nu_m = 271\,588$ $\quad \Sigma\delta^2 = 4995$

$$W = \pm \frac{2}{3}\sqrt{\frac{4995}{6 \cdot 7}} = \pm 8{,}15\,,$$

$\lambda_m = 3682{,}05 \pm 0{,}12$ Å.-E.

Wir lassen in der Tabelle 4 gleich auch die Zahlen der Doppelgruppe III und IV folgen. Sie sind auch der Kayserschen Tabelle entnommen. Bei den Intensitäten beider Gruppen ist jedenfalls wichtig, daß es sich ausschließlich um die stärksten Linien in der betreffenden Gegend handelt. Bei der Gruppe I liegt das Maximum der Lichtstärke in den Linien 2 oder 3 in der Gruppe II bei 4 und 5. In der III. und IV. Gruppe sind alle Linien fast gleich stark. Man darf aber nicht vergessen, daß die Intensitätsschätzung nach der Schwärzung der photographischen Platte sehr von der Expositionszeit abhängt. Davon überzeugten uns vor allem auch die mit systematisch veränderter Expositionszeit gemachten Aufnahmen.

Die Gruppe I liegt symmetrisch um

$$\nu_m = 194\,727 \pm 5{,}7, \quad \lambda_m = 5135{,}39 \pm 0{,}151 \text{ Å.-E.}$$

Die Gruppe II hat die entsprechenden Werte

$$\nu_m = 194\,820 \pm 6{,}6, \quad \lambda_m = 51332{,}77 \pm 0{,}174 \text{ Å.-E.}$$

Ihre Symmetrieachsen sind also um 2,45 Å.-E. voneinander verschieden.

Die Werte der III. und IV. Gruppe ergeben:

$$\nu_m = 271\,515 \pm 10{,}2 \quad \text{oder} \quad \lambda_m = 3683{,}04 \pm 0{,}14 \text{ Å.-E.}$$

$$\nu_m = 271\,588 \pm 8{,}15 \quad \text{oder} \quad \lambda_m = 3682{,}05 \pm 0{,}12 \text{ Å.-E.}$$

Die Symmetrieachsen liegen sehr nahe zusammen, nämlich nur um 0,99 Å.-E., so daß man sich fragen muß, ob dies reell ist, denn die Symmetrieverhältnisse sind nicht vollkommen; die Abweichungen gehen über die Ungenauigkeit der Beobachtungen, aber die Symmetrie ist doch nahezu erfüllt.

Serienartiger Zusammenhang der Liniengruppen.

Betrachtet man die einzelnen Zweige links und rechts der Symmetriestelle, so machen sie den Eindruck einer *Serie*, wenn wir von den Intensitätsverhältnissen absehen. Am besten kommt dies zum Ausdruck bei einer graphischen Darstellung, wobei man auf einer Abszisse in den Abständen 1, 2, 3 usw., entsprechend der Nummer der Linie als Laufzahl die Schwingungszahlen der ersten, zweiten usw. Linie eines symmetrischen Linienpaares aufträgt. Man erhält dann ein symmetrisches Kurvenbild mit einem oberen und unteren Kurvenast.

Gruppe I und II sind in Fig. 1, Gruppe III und IV in Fig. 2 wiedergegeben.

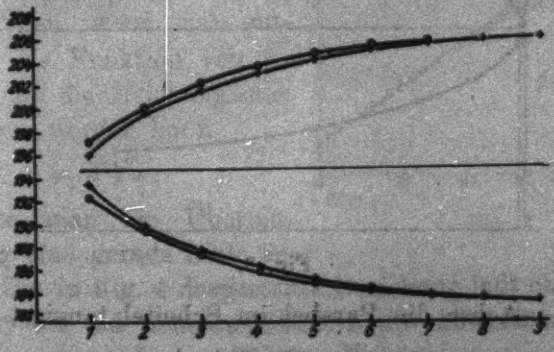


Fig. 1.

Im Gegensatz zu allen bis jetzt gefundenen Serien sind hier solche, die nach Violett und solche, die nach Rot verlaufen und je einen endlichen Grenzwert für die Laufzahl unendlich

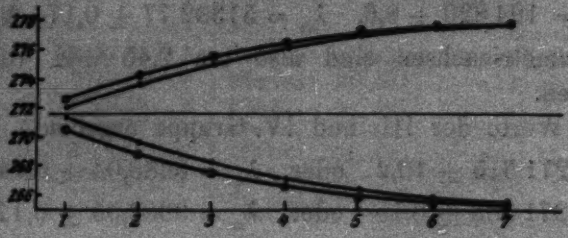


Fig. 2.

aufweisen. Da man über den Ursprung dieser Serien nichts weiß, so kann man nun empirisch vorgehen. Sucht man nach einer analytischen Darstellung dieser Gebilde, so wird man geneigt sein, zunächst mit den schon vorhandenen Serienformeln zu probieren.

Doch wollen wir vorher prüfen, ob die obigen Kurven mit einfachen bekannten symmetrischen Kurven identifiziert werden können. Wir vergleichen sie mit der Parabel und der Kettenlinie.

Die allgemeine *Parabel*gleichung lautet:

$$y^2 = 2px,$$

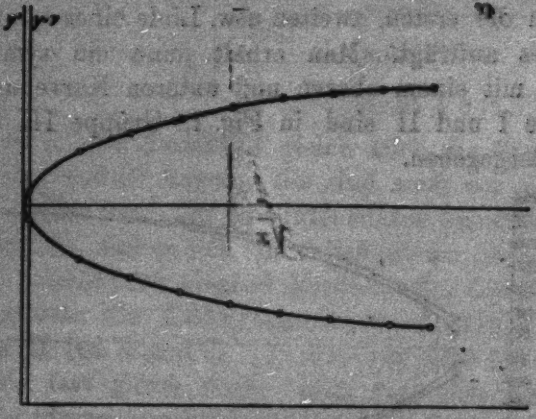


Fig. 3.

wenn die y-Achse die Parabel im Scheitel tangiert oder

$$y'^2 = 2p(x + a)$$

in bezug um eine um $y - y' = a$ verschobene y-Achse (vgl. Fig. 3). a und p können aus zwei Werten y_1 und y_2 ermittelt werden; es werden

$$a = \frac{x_1 y_2^2 - x_2 y_1^2}{y_1^2 - y_2^2}$$

und

$$p = \frac{y_1^2}{2(x_1 + a)}.$$

Rechnet man für Gruppe II beispielsweise die Parabelgleichung aus den ersten 5 Wertepaaren $x_i y_i$, so erhält man die Gleichung

$$y_i^2 = 5{,}413\,(x_i + 0{,}92),$$

wobei nun für x_i nur die ganzen Zahlen 1, 2, 3 usw. gesetzt werden müssen, um die y zu erhalten, die nun identisch sein müssen mit den Differenzen der Schwingungszahlen $\nu_m - \nu_i$ bzw. $\nu_i - \nu_m$, je nachdem wir das negative oder positive Vorzeichen der Wurzel nehmen.

Der Vergleich der berechneten und der beobachteten Werte führt zu folgenden Differenzen der Wellenlängen $\Delta\lambda$ in Å.-E. mit plus oder minus bezeichnet, je nachdem die berechneten Werte größer oder kleiner als die wahren Werte sind.

Gruppe II (Parabel).

$x_i = m =$	1	2	3	4	5	6	7
$\Delta\lambda =$	+ 3,46	− 6,14	− 0,76	− 3,84	− 11,12	− 24,91	− 42,35

Von einer befriedigenden Wiedergabe kann hier nicht die Rede sein. Noch anschaulicher springt die einseitige Abweichung in die Augen, wenn man graphisch y als Funktion von $\sqrt{x}$ darstellt. Da die Gleichung auch geschrieben werden kann

$$y = K\sqrt{x},$$

so müßte man bei Übereinstimmung eine gerade Linie erhalten. Die in Fig. 4 dargestellte Beziehung läßt ohne weiteres erkennen, wie bei höheren Gliedern die Abweichung von der Parabel immer mehr zur Geltung kommt.

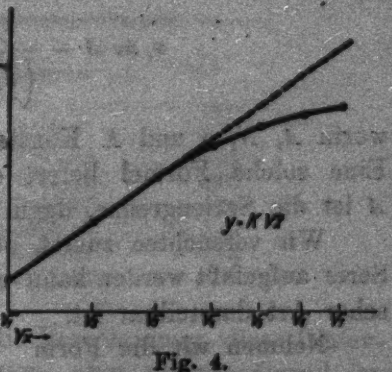


Fig. 4.

Eine Kurve, welche gegen die Parabel eine stärkere Krümmung aufweist, wie unsere Kurve, ist die *Kettenlinie*. Wir versuchten deshalb, unsere Kurve als Kettenlinie aufzufassen.

Die Gleichung derselben lautet:

$$x = \frac{m}{2}\left(e^{\frac{y}{m}} + e^{-\frac{y}{m}} - 2\right).$$

m ist eine Konstante, die durch Näherungsrechnung aus einem Wertepaar $x\,y$ ermittelt werden muß. Dieses ziemlich mühsame und zeitraubende Verfahren liefert auch für Gruppe II aus $x_3\,y_3$ berechnet:

$$x_i = \frac{3{,}046}{2}\left(e^{\frac{y_i}{3{,}046}} + e^{-\frac{y_i}{3{,}046}} - 2\right).$$

y_i bedeutet auch hier wieder $\nu_i - \nu_\infty$. Setzt man diese Werte ein, so würden sich für x ganze Zahlen ergeben, die durch die Wahl des Maßstabes und des Koordinatensystems gegeben sind. Aus der Diskrepanz der erwarteten und der berechneten Werte kann man die $\Delta\lambda$, also die Abweichungen ermitteln. Sie fallen nun im Gegensatz zum Parabelvergleich hier positiv aus und werden mit höherer Laufzahl immer größer. Die Kettenlinie ist also zu stark gekrümmt und unsere Kurve liegt zwischen Parabel und Kettenlinie.

Gehen wir zur Prüfung von Serienformeln über. Die allgemeine Form einer Serienformel lautet bekanntlich:

$$\nu_i = A - \frac{N}{\left(m_i + a + \ldots \frac{k}{m_i}\right)^2},$$

worin A, N, a und K Konstante und m_i die Laufzahl sind. Eine solche Formel liefert eine *einseitig* verlaufende Serie. A ist die Seriengrenze, denn für $m = \infty$ wird $\nu_\infty = A$.

Wir versuchten zuerst, ob wenigstens *ein* Ast als einfache Serie aufgefaßt werden kann und durch eine Formel Balmerscher Art darstellbar ist.

Nehmen wir die Form

$$\nu = C\left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{m^2}\right),$$

wo C und a Konstante, und m Laufzahl sind. Für a wurden eingesetzt 1, 1,5, 2. Die Prüfung ließ bald erkennen, daß

nur für relativ hohe Laufzahlen eine Übereinstimmung möglich ist.

Es seien hier zwei durchgerechnete Beispiele wiedergegeben für die Gruppe III oberer Ast der Kurve. Im ersten Falle wurde mit $m = 6$ begonnen und $a = 1$ gesetzt, im zweiten Falle für denselben Ast mit $m = 9$ begonnen und $a = 1{,}5$ gesetzt. In dem $\Delta\lambda$ findet man indes die Abweichungen zwischen Berechnung und Beobachtung in Å.-E. Die Berechnung ergab also $\nu = 279840\ (1 - 1/m^2)$.

Gruppe III, oberer Ast.

m	$\nu_{berechnet}$	$\lambda_{berechnet}$	$\Delta\lambda$
6	272067	3675,53	+ 6,22
7	274129	3647,91	+ 0,07
8	275467	3630,19	− 1,27
9	276385	3618,13	− 0,64
10	277041	3609,57	+ 0,62
11	277527	3603,25	− 2,22
12	277896	3598,46	− 4,00

Die zweite Rechnung ergab:

$$\nu = 631322\left(\frac{1}{1{,}5^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

und lieferte folgende Werte:

m	$\nu_{berechnet}$	$\lambda_{berechnet}$	$\Delta\lambda$
9	272793	3669,31	− 3,53
10	274274	3647,84	− 1,85
11	275369	3631,46	+ 0,03
12	276203	3618,77	+ 1,75
13	276852	3608,85	+ 3,19
14	277366	3605,47	− 0,13
15	277781	3602,46	− 2,52

Diese Untersuchung stützt die Berechtigung, diese Liniengruppierung als Serien aufzufassen, aber unbefriedigend ist, daß nur mit hohen Laufzahlen eine Übereinstimmung möglich ist, denn alle Bemühungen, mit kleinen m zum Ziel zu gelangen, schlagen fehl.

Es schien nun aber doch notwendig, andere Serienformeln zu prüfen. Gehen wir an die Rydbergsche

$$\nu_i = A - \frac{N}{(m_i + \mu)^3},$$

wo $N = 109675$ eine universelle Konstante und A und μ ebenfalls Konstante sind. Die Brauchbarkeit dieser Gleichung wurde so geprüft, daß für die Gruppe I untersucht wurde, ob μ als konstant aufgefaßt werden kann. Dies war nicht der Fall. Die Rydbergsche Gleichung ist also unbrauchbar für unsere Serien.

Wesentlich günstiger fiel das Ergebnis aus mit der Kayser-Rungeschen Formel:

$$\nu_i = A + \frac{B}{m_i^2} + \frac{C}{m_i^4},$$

wo A, B und C Konstante sind.

Auch mit den ungeraden Potenzen von m_i wurden Rechnungen aufgestellt, doch wurde mit den geraden bessere Übereinstimmung erzielt. Für die dritte Gruppe ergeben sich aus ν_2, ν_4 und ν_7 die Konstanten A, B und C, so daß

$$\nu = 278710{,}9 - \frac{95322{,}24}{m^2} + \frac{353724{,}26}{m^4}$$

wird.

Die folgende Tabelle liefert, wie oben, die $\Delta\lambda$ als Fehler zwischen Beobachtung und Berechnung.

Gruppe III.

m	$\lambda_{\text{berechnet}}$	$\lambda_{\text{beobachtet}}$	$\Delta\lambda$
3	3669,91	3669,31	+ 0,60
4	3647,84	3647,84	
5	3630,28	3631,46	− 1,23
6	3618,77	3618,77	
7	3611,25	3608,85	+ 2,40
8	3606,10	3605,46	+ 0,64
9	3602,16	3602,16	

Die Übereinstimmung ist im Vergleich mit anderen Serien sehr befriedigend und könnte durch einen Ausgleich noch verbessert werden. Der Charakter der Serien ist also sicher vorhanden.

Andererseits aber müssen wir doch wohl die beiden symmetrischen Äste als zusammengehörig betrachten, und um dies durch eine einzige mathematische Gleichung auszudrücken, muß man von den bis jetzt verwendeten Serienformeln absehen.

Wünschenswert ist eine Gleichung von der Form

$$\nu = \nu_s \pm f(\alpha, \beta, m),$$

wo ν_s die Symmetrale der Doppelserie darstellt. Die zweite Terme muß eine Funktion von Konstanten und einer Laufzahl m sein, sie muß so beschaffen sein, daß das positive und negative Zeichen eingesetzt, zwei symmetrische Werte, also einen Wert des oberen und des darunter liegenden Astes einer Kurve ergeben.

Dieser Forderung kann eine Serienformel etwa

$$\nu = A - \frac{N}{(m+\mu)^2}$$

nicht genügen, weil A die Grenze für $m = \infty$ darstellt und für die beiden Äste auch ein verschiedenes A eingesetzt werden müßte. Man müßte also für den zweiten Ast etwa schreiben:

$$\nu' = A' + \frac{N}{(m+\mu)^2}.$$

Beide Äste könnten eben nur durch *zwei* Gleichungen wiedergegeben werden. Die Forderungen für eine brauchbare Formel lauten demnach:

1. Für $m = \infty$ muß der Term $f(\alpha, \beta, m)$ einem Grenzwert K zustreben, der sich in der Zeichnung (Fig. 5) ergibt als

$$K = A - \nu_s.$$

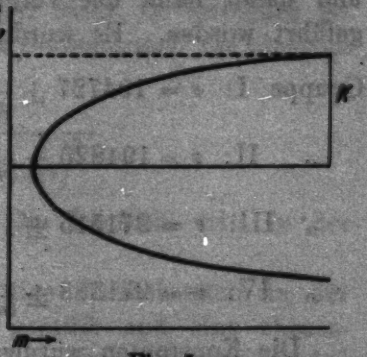


Fig. 5.

In der Rydbergschen Formel und allen daraus abgeleiteten wird aber

$$\lim_{m=\infty} \frac{N}{(m+\mu)^2} = 0.$$

2. Für $m = 0$ muß der genannte Term auch 0 werden, denn die Formel muß liefern:

$$\nu_0 = \nu_s.$$

Auch diese Bedingung ist bei Rydberg nicht erfüllt.

Die erste Gleichung, die diesen Bedingungen genügt und untersucht wurde, lautet:

$$\nu = \nu_\infty \pm \frac{K m^2}{(m+\mu)^2}.$$

Hier wird

$$\lim_{m=\infty} \frac{K m^2}{(m+\mu)^2} = K.$$

Die Anlehnung an die Rydbergsche Gleichung ist unverkennbar, und da diese nicht genügt, ist verständlich, daß auch diese Formel nicht genügte. Nachdem wir uns von der Unbrauchbarkeit überzeugt hatten, gingen wir zur Prüfung einer erweiterten Formel über von folgender Gestalt:

$$\nu = \nu_\infty \pm \frac{K m^4}{(m^2 + a m + b)^2},$$

oder anders geschrieben:

$$\nu = \nu_\infty \pm \frac{K}{\left(1 + \frac{a}{m} + \frac{b}{m^2}\right)^2}.$$

Aus je drei Wellenzahlen ν_i, ν_k, ν_l ist K, a und b berechenbar. Die angestellten Rechnungen ergaben erfreulicherweise in der Tat eine recht befriedigende Annäherung auch für sehr niedrige Laufzahlen.

Für alle vier Gruppen sind die Konstanten gerechnet, und damit dann der Vergleich mit der Beobachtung durchgeführt worden. Es wurde gefunden für die vier Gruppen:

Gruppe I: $\nu = 194727 \pm \frac{11412 \cdot m^4}{(m^2 - 1{,}8544\, m + 13{,}581)^2}$ $m = 3, 4, 5 \ldots$

„ II: $\nu = 194820 \pm \frac{11743 \cdot m^4}{(m^2 - 0{,}5038\, m + 5{,}7173)^2}$ $m = 2, 3, 4 \ldots$

„ III: $\nu = 271515 \pm \frac{6735 \cdot m^4}{(m^2 - 0{,}884\, m + 6{,}48)^2}$ $m = 2, 3, 4 \ldots$

„ IV: $\nu = 271588 \pm \frac{6136\, m^4}{(m^2 - 1{,}20279\, m + 10{,}4354)^2}$ $m = 2, 3, 4 \ldots$

Die Konstanten wurden mit drei willkürlich gewählten ν berechnet, doch würde jedenfalls noch eine größere Übereinstimmung erzielt, wenn man ein Ausgleichverfahren anwenden würde. Wir lassen in der Tabelle die $\Delta\lambda$ für alle vier Gruppen für den oberen und unteren Ast folgen.

Vergleich zwischen Beobachtung und Rechnung.

m	Gruppe I		Gruppe II		Gruppe III		Gruppe IV	
	oben	unten	oben	unten	oben	unten	oben	unten
2			− 0,29	+ 0,33	− 1,70	+ 1,16	− 4,73	+ 5,89
3	− 33,44	− 35,88	− 0,98	− 1,08	− 0,50	− 0,50	− 0,08	− 0,07
4	+ 1,20	+ 0,90	− 2,12	+ 4,39	− 0,99	+ 0,01	− 0,21	+ 1,09
5	− 1,47	− 0,03	− 2,56	+ 4,84	+ 0,02	+ 0,09	− 0,28	− 0,24
6	− 1,72	+ 2,12	+ 0,68	+ 0,28	+ 2,27	− 0,43	+ 1,21	− 0,09
7	+ 0,15	+ 0,18	− 0,65	− 1,55	+ 0,51	− 0,34	+ 0,28	− 0,06
8	+ 1,10	− 1,85	− 0,55	− 0,59	+ 0,08	+ 0,08	− 0,49	− 0,58
9	+ 0,34	− 1,30		− 4,31				
10	− 2,40	− 0,79		− 6,82				
11	− 0,50	− 0,64						

Sieht man in Gruppe I vom ersten Paar ab, so sind die Abweichungen nicht größer wie auch bei andern Serienformeln. Die beiden ersten Linien sind vielleicht auch unrichtig gewählt. Ersetzt man die Wellenlängen 5098,70 und 5171,61 durch 5089,79 und 5184,30, die beide bei Kayser mit der Intensität 3 u bezeichnet sind, so würden auch hier die Abweichungen nur noch etwa 9 bzw. 12 Å.-E. betragen. Man erkennt aber auch, daß die beiden Äste, hier als oben und unten bezeichnet, nicht nämliche Abweichungen aufweisen. Die Symmetrie ist eben keine vollkommene. Aus unbekannten Gründen sind Störungen vorhanden. Ja, aus der Größe der Dissymmetrie ist zu ersehen, daß eine größere Übereinstimmung durch eine symmetrische Formel gar nicht zu erreichen ist. Unsere Gleichung ist also auch eine Serienformel, die übrigens mit der Ritzschens

$$\nu = A - \frac{N}{\left(m + p + \frac{n}{m^2}\right)^2}$$

eine gewisse Ähnlichkeit besitzt. Die Laufzahl tritt in der vierten Potenz auf.

Wir haben unsere dreikonstantige Formel auch an der ersten Nebenserie des Aluminiums geprüft und eine ebensogute Übereinstimmung mit den beobachteten Werten wie bei einer der vierkonstantigen Formel festgestellt.

Das Bohrsche Atommodell liefert keine Erklärung für die Doppelserien, so ist auch vorläufig nicht zu ersehen, daß die Rydbergsche Konstante eine Rolle bei dem Aufbau der

Serien haben soll und wir müssen uns einstweilen mit unserer empirischen Formel begnügen.

Die Zahl der gefundenen Linien ist beschränkt und wir wissen nicht, ob es überhaupt einen Sinn hat, von einer Laufzahl, die unendlich wird, zu sprechen. Bei den gewöhnlichen Serien ist es ja auch nur von theoretischer Bedeutung, aber immerhin ist der Intensitätsabfall doch ein einfacher, indem das erste Glied die höchste Lichtstärke aufweist und jedes folgende schwächer wird. Bei den Doppelserien liegen aber die Verhältnisse wesentlich komplizierter. Bei der III. und IV. Gruppe sind alle Linien fast gleich stark, so daß man nach der siebenten Linie plötzlich ein ungeheueres Abnehmen der Intensität annehmen müßte, um zu verstehen, daß die weiteren Linien photographisch gar nicht mehr zu erhalten sind. Es läßt sich auch vermuten, daß eben nur diese beschränkte Zahl von Linien auftreten können. Wenn es mit Niveauflächen im Zusammenhang stehen sollte, so wäre dies ja verständlich. Über den Intensitätsverlauf in der I. und II. Gruppe ist oben schon gesprochen, es sei hier wiederholt, daß nicht die innersten Linien die stärksten sind.

Einfluß äußerer Kräfte auf die Doppelserien.

In bezug auf ihre Lage kann man also die Gruppen als Serien ansprechen. Ob man das auch in anderer Hinsicht kann, wird man untersuchen müssen, und z. B. feststellen, wie sich diese Linien gegenüber äußeren Kräften verhalten.

Es ist zunächst auffallend, daß immer, wenn Eisen als Verunreinigung (z. B. in Al) auftritt, die grüne Gruppe stark vorhanden ist und in die Augen springt.

Es zeigt das eben, daß die Gruppe die stärksten Linien der betreffenden Gegend enthält. Für die ultravioletten Gruppen kann man dasselbe sagen; in den Wellenlängentabellen erkennt man sofort, daß gerade alle stärksten Linien jener Gegend die Gruppe ausmachen. Von diesem Gesichtspunkte aus ist die Zusammengehörigkeit sehr verständlich.

Viel schwieriger aber wird die Beurteilung bei Beeinflussung der Lichtquelle durch äußere Kräfte.

Über den *Druckeffekt* kann man folgendes sagen: In der

Arbeit von King[1]), in der das Eisen im elektrischen Ofen unter Druck untersucht wurde, finden wir Angaben über eine Anzahl Linien der Gruppe I. Er klassifiziert die Linien nach ihrem Verhalten in bezug auf die Größe der Verschiebungen, auf symmetrische oder unsymmetrische Verbreiterungen. Danach zeigen alle untersuchten Linien aus dem oberen Ast λ_i unter sich gleiches Verhalten, ebenso alle des unteren Astes λ_r. Aber die *beiden* Äste gehören *verschiedenen* Klassen an. Die einen zeigen starke, die andern schwache Dissymmetrie. Aus den andern Gruppen sind leider keine Linien von King untersucht.

Ferner haben G. Gale und W. S. Adam[2]) das Eisenspektrum unter mäßigem Druck photographiert und ausgemessen und dabei die Linien in verschiedene Klassen mit gleichem Verhalten untergebracht. Eine Klasse A enthält die Flammenlinien, welche zugleich die kleinsten Druckverschiebungen aufweisen, eine Klasse C enthält Linien mit wesentlich größerer Verschiebung. Von der Gruppe I sind alle untersuchten Linien λ_i (3—7) in der Klasse C und alle λ_r (2—8) der Klasse A zugeteilt. Aus der Gruppe II mit nur drei Linien λ_i 4878 und λ_r 5341 und 5434 untersucht, erste gehört auch Klasse C, die beiden letzten A an.

Danach verhalten sich also auch hier die Linien in jedem Ast gleich, aber die beiden zusammengehörenden Äste verschieden.

Der zahlenmäßige Vergleich der Druckverschiebungen stößt auf Schwierigkeiten, weil die Messungen verschiedener Beobachter sehr schlecht miteinander übereinstimmen. Die Messungen Kings[3]) im elektrischen Ofen enthalten Werte über 9 λ_r der I. Gruppe und die Verschiebungen für 9 atm. liegen zwischen 0,052 und 0,068 Å.-E., also nahezu gleich, leider sind die entsprechenden λ_i nicht ausgemessen.

Eine Anzahl Linien der Gruppe III sind von Duffield[4]) bei 7 atm. und von Humphreys[5]) bei 42 atm. untersucht

1) A. King, Astroph. Journ. 41, S. 373. 1915.
2) G. Gale u. W. S. Adams, Astroph. Journ. 35, S. 10. 1905.
3) A. King, Astrophys. Journ. 34. S. 37. 1911.
4) W. J. Duffield, Phil. Trans. London 208. S. 111. 1908; 209. S. 205. 1908; 211. S. 33. 1911.
5) W. J. Humphreys, Astrophys. Journ. 26. S. 18. 1907.

worden. Nach ersterem sind die λ_r ungefähr anderthalbmal so stark verschoben wie λ_v, nach letzterem sind die Verschiebungen im Mittel fast gleich.

Aus der IV. Gruppe zeigen die zwei gemessenen Linien λ_r nach Humphreys etwa die anderthalbfache Verschiebung wie die λ_v.

Solange man die verschiedenen Nebenumstände, die die Druckverschiebungen beeinflussen sollen, nicht kennt, ist mit den Zahlen nicht viel anzufangen. Aus allem scheint doch hervorzugehen, daß die Linien einer Serie sowohl der nach Rot wie der nach Violett verlaufenden unter sich gleiches Verhalten aufweisen.

Ganz außerordentlich kompliziert sind die Verhältnisse beim *Zeemaneffekt*.

Eine eingehende Prüfung des magnetischen Feldes auf das Eisenspektrum liegt von King[1]) vor und betrifft das Gebiet von 3659,663 bis 6678,235. Von der dritten und vierten Gruppe fehlt somit mit Ausnahme der beiden ersten Linien λ_r die eine Seite der Doppelserie und es sind nur die λ_r in den Kingschen Tabellen enthalten, dagegen sind von der ersten und zweiten Gruppe fast alle Linien links und rechts auf den Zeemaneffekt hin geprüft und ausgemessen.

Die Zusammenstellung zeigt aber ein ganz buntes Bild; fast jede Linie verhält sich anders. Die Mannigfaltigkeit in bezug auf die Zahl der Komponenten im parallelen Feld und senkrecht zu den Kraftlinien, ferner die Verschiedenheit der Ausspaltung $\Delta\lambda/\lambda^2$ ist so groß, daß man weder mit den Zahlen, noch mit den Photographien eine Gruppierung vornehmen kann. Ein Beispiel aus der ersten Gruppe links in bezug auf die Zahl der Komponenten ergibt folgendes Bild:

Liniennummer	1	2		3	
Wellenlänge	5098,70	5006,14	5005,73	4957,62	4957,31
Zahl der Komponenten	4?	6?	3	3	6?

Liniennummer	4		5	
Wellenlänge	4920,52	4919,007	4891,51	4890,78
Zahl der Komponenten	3?	6?	?	10?

1) A. King, Carnegie institut of Washington No. 153. 1912.

Liniennummer	6		7	8	9
Wellenlänge	4872,12	4871,83	4859,76	4848,90	4845,65
Zahl der Komponenten	6	11?	8	—	—

Im großen und ganzen kann man sagen, unsere Linien gehören zu denen mit komplizierter Aufspaltung. Jedenfalls aber verhalten sie sich im magnetischen Feld nicht unter sich gleich. Doch genügt offenbar die Untersuchung Kings nicht zur Entscheidung.

Sowohl in bezug auf den Druckeffekt wie auf den Zeemaneffekt müßte eine Spezialuntersuchung für die Serien einsetzen, um eindeutige Ergebnisse zu gewinnen.

Anhang.

Vielleicht stehen mit unseren symmetrischen Doppelserien im Eisenspektrum die von E. Gehrcke[1]) entdeckten Gruppenspektren in Zusammenhang. Dies sind auch symmetrische, aber nicht serienartige Linienanordnungen im Eisenspektrum, und wie Glaser in der Diskussion in Leipzig bemerkte, kommen solche auch im Molybdän, Wolfram und Chrom vor. Gehrcke spricht von einer Symmetrie in bezug auf Wellenlängen und mißt einfach in einer Vergrößerung die Abstände der Linien in Millimetern. Seine Angaben sind nur in Zehntel Millimetern gegeben.

Es schien uns zunächst notwendig, zur Prüfung der Symmetrie die genauesten vorhandenen Wellenlängenmessungen zu verwenden. Als solche können jedenfalls die von Kayser gemessene und zusammengestellte Tabelle im Handbuch und die Messungen von Burns[2]) angesehen werden.

Soweit man bis jetzt Gesetzmäßigkeiten im Linienspektrum gefunden hat, so sind sie immer einfacher, wenn die Schwingungszahlen statt der Wellenlängen verwendet werden und so ist festzustellen, ob die Symmetrie in bezug auf erstere genauer gelte.

Wir haben deshalb die Linien der sechs Gruppen der ersten Arbeit zusammengestellt und gefunden, daß ein Teil der

---

1) E. Gehrcke, Ann. d. Phys. 65. S. 640. 1921 und Physik. Ztschr. 23. S. 432. 1922; daselbst auch Bemerkung von Glaser.

2) K. Burns, Lick observ. bull. No. 247. 1913.

Linien weder bei Kayser, noch bei Burns zu finden sind, ein Teil steht nur in der Tabelle bei Burns, ein anderer nur bei Kayser, die meisten finden sich bei beiden.

Um nicht verschiedene Messungen miteinander zu mischen, haben wir nur solche Linien in der Rechnung verwendet, die von Burns gemessen sind, schon weil dort überall die Tausendstel Å.-E. angegeben sind.

Zuerst wurde die Symmetrale λ_0 jeder Gruppe aus allen Paaren als arithmetisches Mittel gerechnet. Darauf bestimmte man die absoluten und prozentuellen Abweichungen der Symmetrielinie aus jedem einzelnen Paar gerechnet, also aus Linie 1 links und 1 rechts $= \lambda_1$, dann aus der zweiten links und rechts $= \lambda_2$ usw. Man erhält also $\lambda_i - \lambda_0$ und $\frac{\lambda_i - \lambda_0}{\lambda_0} \cdot 100$.

Das gleiche wurde auch mit den Schwingungszahlen ausgeführt. Wir lassen hier nur die prozentuellen Fehler in einer Tabelle folgen. Die Ziffern in der ersten Zeile geben das Linienpaar von der Symmetriestelle gezählt an; in der zweiten sind die prozentuellen Abweichungen $\frac{\lambda_i - \lambda_0}{\lambda_0} \cdot 100$ und in der vierten sind die entsprechenden Abweichungen in Schwingungszahlen eingetragen.

Gruppe A.

Nr.	1	2	3
$\frac{\lambda_i - \lambda_0}{\lambda_0} \cdot 100$	$-0{,}81 \cdot 10^{-3}$	$+0{,}88$	$-0{,}09$
$\frac{\nu_i - \nu_0}{\nu_0} \cdot 100$	$+0{,}74 \cdot 10^{-3}$	$-0{,}89$	$+0{,}14$

Gruppe B.

Nr.	1	2	3	4	7
$\frac{\lambda_i - \lambda_0}{\lambda_0} \cdot 100$	$+2{,}75 \cdot 10^{-3}$	$+1{,}47$	$-1{,}82$	$-0{,}92$	$-1{,}50$
$\frac{\nu_i - \nu_0}{\nu_0} \cdot 100$	$-3{,}22 \cdot 10^{-3}$	$-1{,}83$	$+1{,}99$	$+1{,}14$	$+1{,}92$

Gruppe C.

Nr.	2	3
$\frac{\lambda_i - \lambda_0}{\lambda_0} \cdot 100$	$-0{,}14 \cdot 10^{-3}$	$+0{,}14$
$\frac{\nu_i - \nu_0}{\nu_0} \cdot 100$	$+0{,}12 \cdot 10^{-3}$	$+0{,}14$

Gruppe D.

Die Linien dieser Gruppe sind nicht mit genügender Sicherheit bekannt.

Gruppe E.

Nr.	1		
$\frac{\lambda_1 - \lambda_0}{\lambda_0} \cdot 100$	$-2{,}05 \cdot 10^{-3}$	$+1{,}72$	$+0{,}08$
$\frac{\nu_1 - \nu_0}{\nu_0} \cdot 100$	$+1{,}84 \cdot 10^{-3}$	$-1{,}92$	$+0{,}07$

Gruppe F.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7
$\frac{\lambda_1 - \lambda_0}{\lambda_0} \cdot 100$	$+0{,}24 \cdot 10^{-3}$	$-2{,}77$	$-0{,}73$	$-0{,}90$	$+1{,}21$	$+2{,}39$	$+0{,}52$
$\frac{\nu_1 - \nu_0}{\nu_0} \cdot 100$	$-1{,}13 \cdot 10^{-3}$	$+1{,}92$	$-0{,}03$	$+0{,}40$	$-0{,}51$	$-1{,}46$	$+0{,}79$

Rechnet man die mittleren Abweichungen E jeder Gruppe, so ergeben sich in λ und in ν

	A	B	C	E	F
$E_\lambda =$	$\pm 0{,}85$	2,08	0,20	1,90	2,75
$E_\nu =$	$\pm 0{,}82$	2,38	0,17	1,88	1,36

Daraus kann man nicht entscheiden, ob die Symmetrie in bezug auf λ oder ν besser erfüllt ist. Vollkommene Symmetrie ist also weder für Wellenlängen, noch für Schwingungen vorhanden. Die Dissymmetrie überschreitet bei einigen Linienpaaren 0,1 Å.-E., im allgemeinen betragen sie einige Hundertel Å.-E.

Jedenfalls scheint es uns angebracht, nur an Hand der genauesten Messungen die Prüfung weiterer Gruppen vorzunehmen.

Gehrcke spricht die Vermutung aus, es handle sich um Aufspaltung im elektrischen oder magnetischen Feld (Stark- oder Zeemaneffekt). Der Abstand der äußersten Komponenten (z. B. C-Gruppe in der zweiten Arbeit) beträgt etwa 100 Å.-E. Ob die Kraftfelder im gasförmigen Zustand so groß angenommen werden können, scheint uns doch fraglich.

Für unsere Doppelserien kommen diese Effekte wohl kaum in Frage, da die Enden der Serien über 600 Å.-E. auseinander liegen.

Herrn Schweizer, der mir bei diesen Rechnungen behilflich war, spreche ich auch an dieser Stelle meinen Dank aus.

Zusammenfassung.

Im Eisenspektrum sind vier symmetrische Doppelserien entdeckt worden, deren eine Gruppe nach Violett und deren andere nach Rot verläuft. Die Symmetrie bezieht sich auf die Schwingungszahlen.

Je zwei dieser Doppelserien sind gepaart und liegen ineinander mit fast derselben Symmetriestelle.

Die Doppelserien lassen sich durch eine Formel mit nur drei Konstanten und einer Laufzahl sehr befriedigend darstellen.

Mit Ausnahme des Zeemaneffektes werden die Linien je eines Astes einer Doppelserie durch äußere Kräfte (Druckeffekt, Verbreiterungen) gleich beansprucht; die beiden Äste einer Doppelserie verhalten sich aber verschieden.

Im Anhang werden die von Gehrcke gefundenen symmetrischen Gruppen an Hand der genauesten vorliegenden Wellenlängenmessungen im Eisenspektrum kritisch besprochen.

Basel, im Januar 1923.

(Eingegangen 19. Januar 1923.)

4 *Über das Bandenspektrum des Kohlenoxyds; von E. Hulthén.*

Bei Entladungen in Geißlerröhren, die mit CO oder CO_2 gefüllt sind, entstehen eine Reihe von Bandenspektra, die sich von Rot bis weit ins Ultraviolett erstrecken.[1]) Unter den Banden gibt es an der Seite der längeren Wellen zwischen 6600 bis 4200 einige typische Kantenspektra, deren Struktur schon bei oberflächlicher Beobachtung zeigt, daß sie einen inneren Zusammenhang haben — ein Bandensystem bilden müssen. Die Kanten dieses Spektrums liegen bei 6622[2]), 6079[2]), 5610, 5198, 4835 und 4393, von welchen Kanten linienreiche Serien ausgehen und nach Violett hin langsam abklingen. Zwischen 4835 und 4393 liegt bei 4511 noch ein starkes Band, dessen Struktur mir nicht gelungen ist, aufzuklären. Auch finde ich ihren Platz in der Gruppe zweifelhaft und lasse sie in dieser Untersuchung ganz unberücksichtigt. Ob das Spektrum noch Banden in Violett hat, kann ich nicht mit Sicherheit beurteilen, doch treten auch hier einige für dieselben charakteristischen Linienkonstellationen schwach und sporadisch auf. Über die Gesamtintensität der Banden sagen wir nur, daß 5610 als die stärkste unter den Banden erscheint. Von hier ab werden die Banden nach beiden Seiten des Spektrums schwächer. Die Aufnahmen der in Rot liegenden Banden sind wegen ihrer Intensität nicht gelungen.

Das hier zu behandelnde CO-Spektrum ist schon früher von Loos[3]) photographiert und gemessen worden. Seine Messungen sind indes nicht dazu genügend, die Struktur der

1) H. Konen, Das Leuchten der Gase und Dämpfe S. 253.
2) H. Kayser, Handbuch V, S. 227.
3) J. Loos, Ztschr. f. wiss. Phot. 1. S. 151. 1903.

Banden aufzuklären. Ich bin darum Herrn John Hallenborg herzlich dankbar, daß er mir das schöne Material seiner Aufnahmen des Spektrums zur Verfügung gestellt hat; er erhielt seine Aufnahmen schon im Jahre 1918 mit dem großen Rowlandgitter dieses Instituts.

Tabelle I.

$CO = \lambda\,5610$.

m	$P(m)$	$Q(m) - P(m)$	$Q(m)$ beob.	$Q(m)$ ber.	$R(m) - Q(m)$	$R(m)$
2.	17824,1	3,9	17828,0	17828,0	7,9	17835,9
3.	22,0	7,7	29,7	29,7	11,7	41,4
4.	20,5	11,6	32,1	32,2	15,6	47,7
5.	19.9	15,5	35,4	35,4	19,6	55,0
6.	20,1	19,5	39,6	39,6	23,4	63,0
7.	21,2	23,4	44,6	44,6	27,3	71,9
8.	23,1	27,3	50,4	50,4	31,2	81,6
9.	25,9	31,1	57,0	57,0	35,1	92,1
10.	29,5	35,0	64,5	64,5	38,9	17903,4
11.	33,8	38,9	72,7	72,7	42,7	15,4
12.	39,0	42,8	81,8	81,8	46,8	28,6
13.	45,0	46,8	91,8	91,8	50,7	42,5
14.	51,9	50,7	17902,6	17902,6	54,5	57,1
15.	59,7	54,4	14,1	14,1	58,5	72,6
16.	68,2	58,4	26,6	26,6	62,2	88,8
17.	77,6	62,3	39,9	39,8	66,1	18006,0
18.	87,8	66,1	53,9	53,9	70,0	23,9
19.	98,8	70,0	68,8	68,8	73,9	42,7
20.	910,7	73,8	84,5	84,5	77,8	62,3
21.	23,4	77,8	18001,2	18001,1	81,6	82,8
22.	37,0	81,6	18,6	18,5	85,4	104,0
23.	51,3	85,5	36,8	36,7	89,3	26,1
24.	66,5	89,4	55,9	55,7	93,2	49,1
25.	82,6	93,2	75,8	75,6	97,0	72,8
26.	99,4	97,1	96,5	96,3	100,9	97,4
27.	18017,2	100,9	18118,1	18118,8	104,6	18222,7

In den Tabellen I—IV sind die Wellenzahlen der vier untersuchten Banden, aufs Vakuum reduziert, wiedergegeben. Da sämtliche Linien der Banden sich einwandfrei in drei Serien einordnen lassen, sind die Tabellen direkt nach diesen Serien geordnet. Die Bezeichnungsweise der Serien P, Q und R bezieht sich auf eine kurze orientierende Theorie der Bandenspektra, die unten folgt. Von der Intensität der Linien einer Serie merken wir uns nur, daß diese sich dem allgemeinen Intensitätsverlauf einer Bandenserie anpaßt, d. h.:

die Serien fangen mit einer schwachen Linie ($m = 2$) an, erreichen bald ihr Intensitätsmaximum und klingen dann wieder langsam ab. Unter den Serien scheint mir die Q-Serie ein wenig stärker als die beiden anderen zu sein, so daß man die Linien dieser Serie am weitesten verfolgen konnte. Eine graphische Darstellung in Fig. 1 zeigt am besten die Struktur eines Bandes. Wir sehen hier, daß während bei dieser Anordnung die R- und Q-Serien nach $m = 0$, die Q- und P-Serien erst nach $m = 1$ konvergieren.

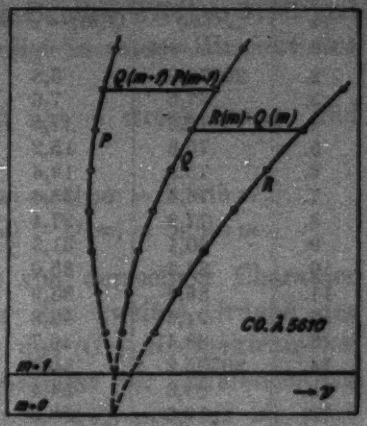


Fig. 1.

Tabelle II.

CO = λ 5198.

m	$P(m)$	$Q(m)-P(m)$	$Q(m)$ beob.	$Q(m)$ ber.	$R(m)-Q(m)$	$R(m)$
2.	19237,2	3,6	19240'8	19240,8	8,0	19248,8
3.	34,6	7,7	42,3	42,2	11,9	54,2
4.	33,0	11,6	44,6	44,6	15,8	60,4
5.	32,2	15,6	47,8	47,8	19,6	67,4
6.	32,2	19,5	51,7	51,7	23,5	75,2
7.	33,0	23,4	56,4	56,4	27,3	83,7
8.	34,6	27,5	62,1	61,9	30,9	93,0
9.	37,0	31,0	68,0	68,1	35,1	19303,1
10.	40,0	35,1	75,1	75,2	38,9	14,0
11.	44,0	38,9	82,9	83,0	42,8	25,7
12.	48,7	42,8	91,5	91,6	46,7	38,2
13.	54,1	46,8	19300,9	19300,9	50,5	51,4
14.	60,3	50,7	11,0	11,2	54,5	65,5
15.	57,4	54,6	22,0	22,1	58,4	80,4
16.	75,3	58,4	33,7	33,8	62,3	96,0
17.	84,0	62,1	46,1	46,3	66,3	19412,4
18.	93,5	66,0	59,5	59,6	70,0	29,5
19.	19303,7	69,9	73,6	73,7	74,1	47,7
20.	14,6	73,6	88,2	88,6	78,0	66,2
21.	26,4	77,7	19404,1	19404,2	81,6	85,7
22.	39,0	81,7	20,7	20,6	85,4	19506,1
23.	52,5	85,3	37,8	37,8	89,6	27,4
24.	66,8	89,1	55,9	55,8	93,4	49,3
25.	82,0	92,8	74,8	74,6	97,6	72,4
26.	19400,3	94,2	94,5	94,5	99,9	94,4

Tabelle III.

CO = λ 4835.

m	$P(m)$	$Q(m)-P(m)$	$Q(m)$	$R(m)-Q(m)$	$R(m)$
2.	20679,6	3,8	20683,4	—	—
3.	77,6	7,6	85,2	11,6	20696,8
4.	76,2	11,5	87,7	15,5	20703,2
5.	75,8	15,2	91,0	19,4	10,4
6.	75,3	19,6	94,9	23,4	18,3
7.	76,4	23,3	99,7	27,2	26,9
8.	77,8	27,4	20705,2	31,1	36,3
9.	80,1	31,3	11,4	35,0	46,4
10.	83,2	35,0	18,2	38,9	57,1
11.	86,9	38,9	25,8	42,8	68,6
12.	91,3	42,8	34,1	46,7	80,8
13.	96,4	46,7	43,1	50,6	93,7
14.	20702,2	50,6	52,8	54,5	20807,3
15.	08,8	54,4	63,2	58,4	21,6
16.	16,0	58,3	74,3	62,3	36,6
17.	23,9	62,2	86,1	66,2	52,3
18.	32,6	66,1	98,7	70,0	68,7
19.	42,0	70,1	20812,1	73,8	85,9
20.	52,2	73,9	26,1	77,7	20903,8
21.	63,1	77,8	40,9	81,5	22,4
22.	74,8	81,6	56,4	85,3	41,7
23.	87,2	85,5	72,7	89,2	61,9

Tabelle IV.

CO = λ 4393.

m	$P(m)$	$Q(m)-P(m)$	$Q(m)$	$R(m)-Q(m)$	$R(m)$
2.	22761,1	3,8	22764,9	—	—
3.	58,8	7,7	66,5	11,5	22778,0
4.	57,3	11,5	68,8	15,2	84,0
5.	56,5	15,4	71,9	19,0	90,9
6.	56,5	19,1	75,6	23,4	99,0
7.	57,1	22,9	80,0	26,9	22806,9
8.	58,2	27,0	85,2	30,6	15,8
9.	60,1	30,8	90,9	34,4	25,3
10.	62,8	34,5	97,3	38,3	35,6
11.	65,9	38,4	22804,3	42,3	46,6
12.	69,8	42,2	12,0	46,2	58,2
13.	74,4	46,0	20,4	50,0	70,4
14.	79,6	50,1	29,7	53,6	83,3
15.	85,2	53,9	39,1	57,6	96,7
16.	91,8	57,7	49,5	61,5	22911,0
17.	—	—	60,4	65,3	25,7
18.	—	—	72,0	—	—

Zuerst ziehen wir aus den Tabellen folgende mit großer Genauigkeit geltende Gesetzmäßigkeiten aus, welche für die Schlüsse wichtig sind.

1. Für sämtliche Banden gilt die Beziehung

$$R(m) - Q(m) = Q(m+1) - P(m+1).$$

2. Diese Beziehung ist für die Banden λ 5610, 5198 und 4835 identisch. Das vierte Band zeigt in dieser Hinsicht eine kleine, aber deutliche Abweichung.

3. Die obigen Differenzen sind mit m streng linear, und zwar so, daß

$$\text{für } \lambda\lambda\, 5610,\ 5198,\ 4835 \quad R(m) - Q(m) = 3{,}885\, m,$$
$$\text{„ } \lambda\, 4393 \quad R(m) - Q(m) = 3{,}845\, m.$$

Die ersten zwei Regeln sind von demselben Charakter wie diejenigen, denen die Banden der zweiten Gruppe des periodischen Systems, sowie auch das (C + H)-Spektrum bei λ 4300 gehorchen. Die strenge Linearität der Differenzen bei CO ist aber von speziellem Interesse, weil man sie bis jetzt nur als eine approximativ (für kleine m-Werte) geltende Gesetzmäßigkeit der Bandenspektra gefunden hat.

Um die Deutung dieser Beziehungen klarzulegen, wollen wir hier einen kurzen Auszug der Theorie der Bandenspektra vorausschicken.

Nach dem Bohrschen Korrespondenzprinzip werden die Rotationsübergänge des Moleküles bei der Emission durch folgendes Auswahlprinzip geregelt:

$$m' = m, \quad m \pm 1,$$

wo m' und m die Quantenzahlen der Rotation vor und nach der Emission angeben. Über die so emitierte oder absorbierte Rotationsenergie lagert sich bei den Bandenspektren auch die von den Sprüngen der Kernschwingungen und Elektronen stammende Energie. Hierdurch können wir ein Bandenspektrum des einfachsten Typus ganz summarisch in den folgenden Frequenztermen ausdrücken:

$$P(m) = F(e', n, m-1) - f(e, p, m),$$
$$Q(m) = F(e', n, m) \quad - f(e, p, m),$$
$$R(m) = F(e', n, m+1) - f(e, p, m),$$

wo n und p die Quantenzahlen der Kernschwingungen, e' und e dieselben des Elektronsystemes vor und nach der Emission angeben. Die beiden Termen F und f sind nötig, um die

Deformation des Moleküles durch die Emission auszudrücken. Aus diesem Schema bekommt man leicht der Relation

$$R(m) - Q(m) = Q(m+1) - P(m+1),$$

also die erste Gesetzmäßigkeit, die wir aus unseren Tabellen herausgezogen haben. Weiter ist

$$Q(m) - P(m) = F(e, n, m) - F(e, n, m-1),$$

oder kurz geschrieben

$$Q(m) - P(m) = \Delta F(e, n, m)$$

nur von den Anfangstermen des Schema abhängig. Da wir aber gefunden haben (Punkt 2), daß diese Differenzen für λλ 5610, 5198, 4835 identisch sind, schließen wir also, *daß diese Banden von demselben Anfangszustand des Moleküls stammen.*

Aus ganz anderen Gründen schließen wir mit Kratzer, daß dies richtig ist. Ausgehend von der Annahme, daß die Kernschwingungen der Moleküle von anharmonischer Natur sind, leitet Kratzer bei Betrachtung der Nullinien eines Systemes ab, daß bei Emissionsvorgängen mit gemeinsamen Anfangs- oder Endzuständen die Polynome der Nullinien einen positiven bzw. negativen Koeffizienten zweiten Grades enthalten müssen. In Tab. VI sind die Zahlenwerte des Systems zusammengestellt. Die Intensität der Banden ist, nach direkter Beobachtung mit einem Spektroskop kleiner Dispersion beurteilt, mit I bezeichnet. Die obenerwähnte Gesetzmäßigkeit der Nullinien kann, in erster Annäherung an den etwas rohen Angaben der Kantenfrequenz der 3. Kolumne studiert werden. Wir sehen leicht, daß die Differenzen dieser Zahlen gleichmäßig bis zum Bande λ 4835 wachsen, während das letzte Band λ 4393 in dieser Hinsicht eine isolierte Stellung hat. Da, wo man das sechste Band der Serie erwarten möchte, zeigt sich keine Spur von Linien. Ich finde es darum berechtigt, die Endzustände der Kernschwingungen im Bande λ 4835 den Wert $p = 0$ zu geben und von hier ab die p-Werte der Banden nach Rot zu steigern. Die entsprechende Zahl der Anfangszustände $n = 2$ ist so gewählt, um dem stärksten Band des Systems λ 5610 die Kernschwingungssprünge $n - p = 0$

zuzugeben. Aus den Nullinien der Banden $\lambda\lambda$ 5610, 5198, 4835 berechnet, wird das Kernschwingungsspektrum des Systems

$$\nu(2,p) = F(2) - f(p)$$
$$= 20682{,}4 - 1457{,}35\,p + 14{,}85\,p^2 \quad (p = 0, 1, 2, 3, 4).$$

Wir erwarten also, daß die Struktur der noch nicht untersuchten Banden $\lambda\lambda$ 6622, 6079 den obenerwähnten Gesetzmäßigkeiten gehorchen soll.[1])

Wir wollen jetzt die von der Rotation des Moleküles herrührende Energie in sehr einfacher Weise berechnen. Wir haben nämlich:

$$F(m) = \sum_0^{m-1} R(m) - Q(m),$$

oder nach Satz (3) für $\lambda\lambda$ 5610, 5198, 4835

$$F(m) = \frac{3{,}885\,m\,(m-1)}{2},$$

was wir mit guter Annäherung auch so ausdrücken können:

$$F(m) = 1{,}943\left(m - \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{1}{2}.$$

Bei Multiplizierung dieses Ausdrucks mit Plancks Konstante h erhalten wir so die Rotationsenergie.[2])

Um die Endzustände des Moleküls zu untersuchen, bilden wir jetzt die Differenzen:

$$R(m-1) - Q(m) = f(e,p,m) - f(e,p,m-1).$$

die also nur von diesem Zustande abhängen.

---

1) Eine Untersuchung dieser Banden wird in Aussicht gestellt.

2) Es liegt nahe zur Hand, dieses Resultat mit demjenigen zu vergleichen, wozu neulich H. A. Kramers und W. Pauli gelangt sind, bei Behandlung des Problems eines starren Dipols wo die Richtung des Elektronendrehimpulses nicht notwendig mit der Kernachse zusammenfällt (Zeitschr. f. Phys. 13. S. 351. 1923). Für die Hauptglieder der Rotationsenergie erhalten sie folgenden Ausdruck, nach fallenden Potenzen entwickelt:

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 A}\left\{(m-\varrho)^2 + \sigma^2 + \frac{\sigma^2\varrho}{m} + \cdots\right\},$$

wo A das Trägheitsmoment senkrecht auf der Figurenachse, ϱ und σ die Elektronenimpulskomponenten senkrecht bzw. parallel zur Achse sind.

Tabelle V.

$R(m-1) - Q(m)$.

m	λ 5610 $p=2$	λ 5198 $p=1$	λ 4885 $p=0$	λ 4394 $p=0$
2.	—	—	—	—
3.	6,2	6,5	—	—
4.	9,3	9,6	9,1	9,2
5.	12,3	12,6	12,2	12,1
6.	15,4	15,7	15,4	15,3
7.	18,4	18,8	18,6	19,0
8.	21,5	21,6	21,7	21,7
9.	24,6	25,0	24,9	24,9
10.	27,6	28,0	28,2	28,0
11.	30,7	31,1	31,3	31,3
12.	33,6	34,2	34,5	34,6
13.	36,8	37,3	37,7	37,8
14.	39,9	40,4	40,9	41,0
15.	43,0	43,5	44,1	44,2
16.	46,0	46,7	47,3	47,2
17.	48,9	49,9	50,5	50,6
18.	52,1	52,9	53,6	53,6
19.	55,1	55,9	56,6	—
20.	58,2	59,5	59,8	—
21.	61,1	62,1	62,9	—
22.	64,2	65,0	66,0	—
23.	67,2	68,3	69,0	—
24.	70,2	71,5	—	—
25.	73,3	74,5	—	—
26.	76,3	—	—	—
27.	79,3	—	—	—

In Tab. V sind diese Differenzen gegeben. Sie sind nicht so gut mit m linear wie bei den Anfangstermen. Der Einfluß der Kernschwingungszahlen p zeigt sich deutlich in dem Verlauf dieser Differenzen. Das Interesse der Tabelle beruht auf dem Verhältnis der zwei letzten Kolumnen, deren Werte sich so gut anschmiegen, daß man aus ebensogutem Grunde wie vorher bei Behandlung der Anfangsterme *die Banden λ 4835 und λ 4393 demselben Endzustand zuschreiben kann.* In dieser Weise geht das Band λ 4393 mit dem System gekoppelt. Seine Sonderstellung in dem System erkennen wir aus der Tab. VI bei Betrachtung der Nullinien der Banden. In der Tabelle sind auch die Konstanten einer provisorischen Formel enthalten, nach welcher die Wellenzahlen der Linien in folgender Form sich darstellen lassen:

$$\nu = \nu_0 + A\left(m' - \frac{1}{2}\right)^2 - B\left(m - \frac{1}{2}\right)^2 .$$

Tabelle VI.

I	Bande	$n \to p$	ν_1	ν_0	A	B
1	6622	$2 \to 4$	15 100	—	—	—
2	6078	$2 \to 3$	16 450	—	—	—
4	5611	$2 \to 2$	17 820	17 827,1	1,943	1,529
3	5198	$2 \to 1$	19 232	19 239,3	1,943	1,551
2	4835	$2 \to 0$	20 675	20 682,4	1,943	$f(m)$
.	....	. .	.....	.....	....	....
1	4394	—	22 756	22 763,2	1,923	$f(m)$

Zum Vergleich sind die aus den Konstanten der Banden λ 5610 und λ 5198 berechneten Wellenzahlen der Q-Serien in den Tab. I und II wiedergegeben. Wegen der einfachen Beziehungen zwischen den Differenzen gibt diese Formel ebenso gute Übereinstimmung für die P- und R-Serien.

Zusammenfassung.

Die Banden $\lambda\lambda$ 5610, 5198, 4835 und 4393 des Kohlenoxyds haben eine beinahe kongruente Struktur.

Zwischen den Serien dieser Banden bestehen einfache lineare Beziehungen.

Aus der Termdarstellung der Linienfrequenzen wird geschlossen, daß einerseits die Banden $\lambda\lambda$ 5610, 5198, 4835 denselben Anfangszustand, anderseits die Banden $\lambda\lambda$ 4835, 4394 denselben Endzustand der Moleküle gehören. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß auch die roten Banden $\lambda\lambda$ 6622, 6078 zum System gehören.

Lund, im Januar 1923.

(Eingegangen 4. Februar 1923.)

5. *Kritisches zu Deutungen des Sonnenspektrums; von W. H. Julius und M. Minnaert.*

Wenn man aus Resultaten von Experimenten mit irdischen Lichtquellen Analogieschlüsse auf Eigenschaften und Zustände kosmischer Lichtquellen ziehen will, muß man sich immer vergegenwärtigen, daß die Strahlung der Himmelskörper unterwegs Einflüssen ausgesetzt gewesen sein kann, die in unseren Versuchen meistens nicht merklich mitspielen. Das kosmische Licht nämlich hat fast immer ungeheure Strecken durch ungleichmäßig verteilte Gasmassen zurückgelegt, in welchen die nicht gerade absorbierten Wellen mehr oder weniger *zerstreut* worden sind, teils molekular, teils wegen Ablenkungen durch Gradienten optischer Dichte.

Bei Laboratoriumsversuchen sind im allgemeinen die durchstrahlten Gasmengen zu klein, um merkliche Zerstreuung zu verursachen; weil aber offenbar diese Effekte mit der Stoffmenge und, was die Größe der möglichen Ablenkungen anbetrifft, auch mit der Länge des Weges wachsen, darf man sie beim Studium kosmischer Lichtquellen nicht unbeachtet lassen.

Die Zerstreuung ist von der brechenden Kraft des Mediums abhängig. Ihre Größe wird bestimmt durch einen „Zerstreuungskoeffizienten". Bei dünnen Gasen kann man diesen in erster Annäherung proportional $(n-1)^2$ ansetzen; das gilt nicht nur für die molekulare[1]), sondern auch für die ganz ungeordnete, auf wiederholte Ablenkungen in größeren Gebieten beruhende Zerstreuung.[2]) Da der Brechungsindex eines Gases

1) Bekanntlich ist nach Rayleigh

$$s = \frac{32\pi^3(n-1)^2}{3\,l^4 N}.$$

2) Nach Ornstein u. Zernicke (Versl. Kon. Akad. v. W. Amst. 25. S. 1478. 1917) wird diese Brechungszerstreuung bestimmt durch den Ausdruck a^2/l, wo a proportional $n-1$ und außerdem von der mittleren Größe der unregelmäßigen Gradienten optischer Dichte abhängig

für Licht aus der Nähe seiner Absorptionslinien so stark variiert, daß sich bisweilen Werte von $n - 1$ feststellen lassen, die den mittleren Wert mehr als tausendfach übersteigen, müssen Zerstreuungseffekte ganz besonders in nächster Nähe der Eigenfrequenzen des Mediums auftreten, und sich also auf die reine Absorptionserscheinung superponieren.

Dazu sei noch bemerkt, daß wirkliche Absorption, d. h. Überführung einer gewissen Quantität Strahlungsenergie bestimmter Frequenz in Energie anderer Frequenz oder anderer Form, bei Gasen geringer Dichte höchstwahrscheinlich auf außerordentlich enge Spektralgebiete (freilich verbreitert wegen Dopplereffekt) streng beschränkt ist[1]), während merkliche Anomalie der Dispersion sich über viel größere Gebiete erstreckt.[2])

Derartige Überlegungen, die wir hier nicht weiter auszuführen brauchen, haben den einen von uns seinerzeit veranlaßt die Hypothese aufzustellen, daß die Lichtverteilung in Fraunhoferschen Linien wesentlich durch anomale Dispersion bedingt ist.

Hinsichtlich mancher Erscheinungen ist es gleichgültig, ob man die Fraunhoferschen Linien als reine Absorptions- oder als Dispersionslinien deutet, namentlich immer dann, wenn es sich bloß um die Identifizierung von Frequenzen handelt, also z. B. um die Feststellung der Anwesenheit bestimmter chemischer Elemente, oder um die Ermittelung der Größe von Frequenzänderungen, über deren Realität man nicht im Zweifel sein kann (wie im Falle von Linienverschiebungen wegen der Sonnenrotation). Sobald jedoch die Breite der Linien und die Lichtverteilung in denselben in Betracht kommen, führen die beiden Auffassungen meistens auf sehr verschiedene Vorstellungen bezüglich der physikalischen Zustände in den Himmelskörpern.

Für fast alle Sonnenerscheinungen, die man aus dem üblichen Kirchhoffschen Gesichtspunkt zu erklären versucht

ist. — Krümmungen von Strahlenbündeln, die man durch das Gradientensystem hindurch auf längere Strecken einzeln verfolgen könnte, würden sich, wie man leicht einsieht, proportional der ersten Potenz von $n - 1$ ergeben.

1) Zu ähnlichem Schluß gelangte neuerdings N. Bohr. Zeitschr. f. Physik 13. S. 162. 1923.

2) Experimentelles über Dispersionslinien sehe man u. a.: W. H. Julius, Astroph. Journ. 25. S. 95. 1907 und B. J. v. d. Plaats, Arch. neérl. III A. 5. S. 131. 1918.

hat, gibt es auch eine Erklärung auf Grund der Dispersionshypothese, und umgekehrt. Soweit sind also die zwei Deutungen des Sonnenspektrums gleichberechtigt — aber deshalb noch nicht gleichwertig.

Der relative Wert oder die Zweckmäßigkeit der Deutungen wird schließlich dadurch bestimmt, welche von den zwei aus ihnen hervorgehenden, ziemlich stark divergierenden Vorstellungskomplexen bezüglich des Zusammenhangs der Sonnenphänomene am wenigsten durch innere Widersprüche oder Nebenannahmen ad hoc oder Verstoß gegen bekannte Naturgesetze verunstaltet wird.

Eine endgültige Entscheidung wird also voraussichtlich erst langsam aus den Überlegungen herauswachsen. Gewohnheit spielt aber dabei eine wichtige Rolle.

Nur wenn es gelingen sollte, eine oder mehrere Erscheinungen festzustellen, die sich aus dem einen der beiden Gesichtspunkte auf keine Weise verstehen ließen, wohl aber aus dem anderen, so wäre die eine Deutung nicht länger berechtigt.

Das Bestreben, ein derartiges Kriterium aufzufinden, hat zwar noch nicht gleich zum Ziele geführt, aber doch schon ein neues Phänomen kennen gelehrt, das vielleicht zu der Entscheidung verhelfen kann, nämlich die Tatsache, daß benachbarte Fraunhofersche Linien sich gegenseitig abzustoßen scheinen. Auf Grund der Dispersionshypothese war das Bestehen eines solchen Effektes vorausgesagt[1]), während die Absorptionshypothese zu dieser Vermutung keinen Anhaltspunkt geboten hatte.

Da nun aus dem vorhandenen Beobachtungsmaterial mit Sicherheit hervorgeht, daß die scheinbare Abstoßung wirklich existiert, galt es zu untersuchen, ob die Erklärung des Phänomens aus der Dispersionstheorie die einzig mögliche ist, oder ob sich vielleicht andere Ursachen angeben lassen, die einen ähnlichen Effekt auch an reinen Absorptionslinien hervorrufen könnten.

---

1) W. H. Julius, Astroph. Journ. 40. S. 11. 1914; 43. S. 50. 1916; Arch. néerl. III A. 4. S. 51, 150. 1917; 5. S. 116. 1918; Astroph. Journ. 54. S. 92. 1921. Die letztere Arbeit enthält auch einen kurzen Hinweis auf die Diskussionen über die Realität und möglichen Ursachen des Phänomens, an denen sich St. John, Albrecht, Larmor, Evershed und Royds, A. S. King, beteiligt haben.

Nun haben St. John und Ware[1]) aus einer ausführlichen Untersuchung über den Gegenstand den Schluß gezogen, daß die scheinbare Abstoßung benachbarter Linien des Sonnenspektrums ein psychologischer Kontrasteffekt sei, also eigentlich auf systematischen Fehlern in den Rowlandschen Wellenlängenmessungen beruhe.

Überzeugend ist aber dieser Schluß deshalb nicht, weil die bezüglichen Beobachtungen alle an Paaren von *Sonnen*linien ausgeführt worden sind, d. h. an Linien, welche — wie es eben die Dispersionshypothese vermuten ließ — eine abnorme, entgegengesetzte Asymmetrie besitzen dürften, und weil die Wirkung einer solchen Asymmetrie auf die gemessenen Entfernungen, in ähnlicher Weise wie der Kontrasteffekt, von der Schärfe und Dichte der Spektrogramme abhängt. Zweifellos haben zwar die erwähnten pyschologischen Effekte die Messungen beeinflußt, aber die Behauptung, daß darin die einzige Ursache des Phänomens zu suchen und Mitwirkung der anomalen Dispersion ausgeschlossen[2]) sei, war nicht genügend begründet.

Es gibt nun zwei Mittel (die sich gegenseitig ergänzen sollen), um die genannten zwei möglichen Ursachen der Abstoßungen zu trennen. Man kann nämlich erstens versuchen, unter Beibehaltung der vorausgesetzten Asymmetrie, die psychologischen Kontrasteffekte (und zugleich vielleicht störende photographische Wirkungen) zu eliminieren, und zweitens die Asymmetrie ausschalten, damit die störenden Effekte gesondert zum Vorschein kommen.

Die *erste* Methode hat der eine von uns, zunächst in Gemeinschaft mit P. H. van Cittert, bereits angewendet, indem er gegenseitige Beeinflussung Fraunhoferscher Linien in den *Rand-Zentrumverschiebungen* konstatierte.[3]) Zufolge der Dispersionshypothese ist nämlich die Asymmetrie der Linien größer am Rande als im Zentrum der Sonnenscheibe und muß also auch die scheinbare Abstoßung, insofern sie durch die Asymmetrie bedingt ist[4]), am Rande ein wenig größer sein

1) Ch. E. St. John u. L. W. Ware, Astroph. Journ. 44. S. 15. 1916; M^t. Wilson Contrib. Nr. 120.

2) Besonders hervorgehoben von St. John, in Astroph. Journ. 44. S. 311. 1916; M^t. Wilson Contr. Nr. 123.

3) W. H. Julius u. P. H. van Cittert, Arch. néerl. III A. 5. S. 296. 1921; W. H. Julius, Astroph. Journ. 54. S. 92. 1921.

4) Man vergleiche das Diagramm in Astroph. Journ. 43. S. 51. 1916.

als im Zentrum.[1]) Hängen aber die scheinbaren Abstoßungen nur vom Kontrasteffekte (oder von sonstigen durch die Nähe der Linien bedingten Störungen) ab, so müßten sie für ein gegebenes Linienpaar gleich groß sein am Rande und im Zentrum und deshalb in den Rand-Zentrumverschiebungen sich nicht bemerklich machen (vorausgesetzt, daß verschiedenes symmetrisches Aussehen der Linien, z. B. ein kleiner Unterschied der Breite oder der Intensität in den zwei Spektren, keinen merklichen systematischen Einfluß auf die Distanzmessung hat).

Da nun das erwartete Phänomen in den Rand-Zentrumverschiebungen deutlich hervortritt, durfte man (unter Vorbehalt der letztgenannten, damals als hinlänglich erfüllt betrachteten Voraussetzung) die Dispersionshypothese vorläufig für bestätigt halten.

Es erübrigt indessen, jene Voraussetzung zu prüfen. Zu dem Zwecke wollen wir jetzt die *zweite* Trennungsmethode anwenden.

Distanzmessung benachbarter künstlicher symmetrischer Spektrallinien.

Wenn man annimmt, daß die Fraunhoferschen Linien eine reine Absorptionserscheinung sind, so ist bis heute kein theoretischer Grund bekannt, um ihnen einen durchgehend asymmetrischen Bau beizulegen; auch nicht um zu erwarten, daß die wirkliche Lichtverteilung in einer Linie davon abhängen wird, ob sich eine andere Linie in der Nähe befindet.

Es fragt sich somit: 1. inwiefern die Distanzmessung *symmetrischer* Linien durch Kontrast- oder sonstige Wirkungen[2]) gestört wird, und 2. ob diese Störungen sich mit der Breite und Intensität der Linien merklich ändern.

Wir beschränken aber die Aufgabe auf die Untersuchung typischer Fälle, die den Beobachtungen an Sonnendubletten

---

1) Es ist möglich, für die zu erwartende Differenz eine obere Grenze aus der Dispersionstheorie herzuleiten. Die erforderlichen Rechnungen, wobei molekulare und Brechungszerstreuung gesondert behandelt werden müssen, wollen wir in einer folgenden Arbeit mitteilen.

2) Man vergleiche F. E. Ross, The mutual action of adjacent photographic images. Astroph. Journ. 53. S. 349. 1921.

entsprechen sollen. Dabei interessieren uns augenblicklich bloß Existenz und Größe der Störungen; ihre Ursachen lassen wir dahingestellt.

Zunächst haben wir eine helle, unscharfe Linie mit bekannter Lichtverteilung hergestellt (Einzelheiten folgen sogleich). Von dieser Linie wurden auf eine photographische Platte mehrere Aufnahmen gemacht, zwei solcher Aufnahmen ausgeschnitten und mit geringer, genau bekannter Verschiebung aufeinander gelegt. Das Paar, von hinten stark beleuchtet, soll einen Teil des Sonnenspektrums darstellen. Wir photographieren es auf eine zweite Platte, und an den so erhaltenen „Negativen" (die wir versucht haben, den gewöhnlichen Aufnahmen des Sonnenspektrums möglichst ähnlich zu machen) werden nun die Messungen angestellt.

Die zahlreichen untersuchten Doppellinien zerfallen in zwei Gruppen; in der einen waren sie den Zentrumlinien, in der andern den Randlinien nachgebildet, wobei die folgenden Überlegungen benutzt wurden.

Bekanntlich sind im allgemeinen die Spektrallinien des Sonnenrandes von denjenigen des Sonnenzentrums nur sehr wenig verschieden, wenn man die starken, „geflügelten" Linien außer acht läßt (wie das auch bei dem Suchen nach gegenseitiger Beeinflussung aus gewissen theoretischen Gründen geschehen ist).

In Aufnahmen gleicher mittlerer Dichte zeigen die Linien des Randspektrums gegen die des Zentrumspektrums eine geringe Verbreiterung und außerdem sind einige Randlinien stärker, die meisten aber schwächer als die entsprechenden Zentrumlinien.[1]) Die Verbreiterung wurde von Buisson und Fabry mittels des Interferometers gemessen; sie variierte ein wenig von einer Linie zur anderen, betrug aber in der Spektralgegend λ 4400 durchschnittlich 0,010 Å.-E., während die Breite selber zwischen 0,07 Å.-E. und 0,16 Å.-E. wechselte für Linien der Intensitäten 1 bis 8 nach der Rowlandschen Skala. Die Verbreiterung zeigte sich also von der Ordnung $^1/_{10}$ der Linien-

1) Hale u. Adams, Astroph. Journ. 25. S. 303. 1907; Contrib. M^t. Wilson Nr. 17; Publications of the Astr. Soc. of the Pac. 20. S. 27. 1908; Adams, Astroph. Journ. 31. S. 30,31. 1910; Contrib. M^t. Wilson Nr. 43; Adams, An Investigation of the Rotational Period of the Sun, S. 6. 1911; Evershed, Kodaikanal Bull. 39. S. 71. 1914.

breite.[1]) — Daß im allgemeinen die Randlinien verbreitert sind und meistens gegen den Grund des Spektrums einen etwas geringeren Kontrast als die Zentrumlinien aufweisen, wird durch das Resultat mikrophotometrischer Messungen an unseren eigenen Aufnahmen vollends bestätigt. In der Spektralgegend λ 4880 finden wir z. B. für Linien der Stärke 8 im Mittel eine Verbreiterung von 10,5 Proz. — Nach diesen Daten mußten nun symmetrische Linien hergestellt werden, die übrigens den typischen Unterschied zwischen Rand- und Zentrumlinien zeigen sollten. Am schönsten wäre es gewesen, wenn wir einige der von Adams oder Evershed benutzten Originalaufnahmen zur Ansicht hätten bekommen können. In Ermangelung eines Bessern haben wir uns aber mit einem Mittelergebnis aus den veröffentlichten bezüglichen Angaben der obengenannten Autoren und den Resultaten unserer eigenen Beobachtungen begnügen müssen.

Wir stellten also zuerst eine Reihe „positiver" künstlicher Absorptionslinien her, die zur Anfertigung der „Dublettennegative" dienen sollten. In jenen Positiven war die Lichtverteilung so gewählt, daß sowohl Zentrum- als Randlinien sehr verschiedenen Aussehens in allen Abstufungen nachgebildet wurden, unter Innehaltung aber der Symmetrie. Die Unterschiede variierten wir absichtlich innerhalb weiterer Grenzen als es den in Betracht kommenden Sonnenlinien und den wirklichen Unterschieden zwischen Zentrum- und Randlinien entspricht. Auf den verkleinerten, zur Messung benutzten „Negativen" zeigten sie sich noch ein wenig verstärkt. Dort schwankte das Verhältnis der photometrisch bestimmten Durchlässigkeit in der Mitte einer Dublettenkomponente zu derjenigen in der Umgebung zwischen 2,1 und 18; die Linienbreite, gemessen in halber Höhe der mit dem Mollschen Mikrophotometer bestimmten Profilkurve, variierte zwischen 119 μ und 243 μ; die im Komparator visuell geschätzte Breite (vgl. weiter unten) zwischen 168 μ und 285 μ.

Näheres über die Ausführung der Versuche. — Um den Einfluß nicht-systematischer Fehler einzuschränken, mußte große Sorgfalt auf die Lichtverteilung in der ursprünglichen hellen Linie verwendet werden. Das geschah folgendermaßen.

1) Buisson u. Fabry, Compt. rend. 148. S. 1741. 28. Juni 1909.

Eine photographische Kamera (Fig. 1) war auf einen sehr schmalen vertikalen Spalt *S* scharf eingestellt. Zwischen Lichtquelle *L* und Spalt befanden sich drei Mattscheiben *M* und eine Platte aus grünem Glas. Stellt man nun eine Zylinderlinse *Z L* mit vertikaler Achse in kurzer Entfernung vor den Spalt, so verbreitert sich das Spaltbild. Die Lichtverteilung in diesem unscharfen Bilde kann man willkürlich gestalten, indem man zwischen den beiden Linsen des photographischen Objektivs Diaphragmen *D* geeigneter Form anbringt. Es läßt sich leicht einsehen, daß die Intensität in jeder vertikalen Gerade des verwaschenen Spaltbildes einer vertikalen Ordinate der Begrenzungskurve der Diaphragmaöffnung proportional ist.

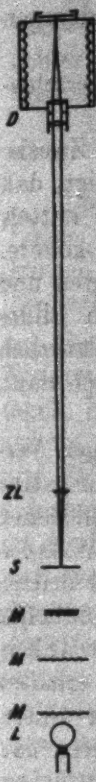


Fig. 1.

Inwiefern es gelungen war, der Öffnung die richtige Gestalt zu geben, wurde jedesmal dadurch kontrolliert, daß man von der photographierten unscharfen Linie die Mikrophotometerkurve beurteilte. Entsprach diese nicht der geforderten

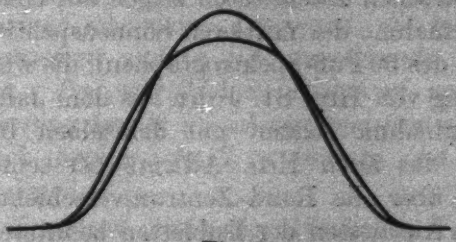


Fig. 2.

Lichtverteilung, so wurde das Diaphragma korrigiert. In Fig. 2 sind ein Paar solcher Kurven nach den originalen Mikrophotometrogrammen verkleinert dargestellt, von welchen die eine mehr den Charakter einer Zentrumlinie, die andere eher den Typus einer Randlinie zeigt. Von jeder Linie, welche die gewünschten Eigenschaften besaß, wurden zwei Photographien unter möglichst gleichen Bedingungen aufgenommen, um daraus die Dubletten bekannter Distanz herzustellen.

Die *wahre* Distanz zweier Bilder der nämlichen verwaschenen Linie haben wir definiert durch den Abstand der Bilder eines scharfen Merkzeichens, das jeder Linie photo-

graphisch zugeordnet war. Als Merkzeichen dienten das obere und untere Stück des scharfen Spaltbildes, welches nach zeitweiligem Entfernen der Zylinderlinse auf der Platte erscheint, dessen mittlerer Teil dann aber abgeblendet wurde. Während der Aufnahme der verwaschenen Linie selber waren dagegen deren beide Enden abgeblendet.

Nun galt es, Serien von Dublettennegativen verschiedener Distanz anzufertigen.

Zwei gleiche (positive) Bilder wurden zu dem Zwecke auf einen Zeissschen Mikroskopmeßtisch derart befestigt, daß das eine in unveränderter Lage blieb und das andere mittels des Schlittens über das erstere hingeschoben werden konnte. Das bewegliche Bild wurde in vier Distanzen zur rechten und in vier andern Distanzen zur linken Seite des festen Bildes eingestellt. Auf Parallelismus der Merkzeichen wurde natürlich streng geachtet. Die gewünschten Distanzen ließen sich dann genau einstellen.[1])

Photographierte man jetzt die Paare in 2,5maliger Verkleinerung, so hatten die Komponenten der Dublettennegative ungefähr die Breite, welche Sonnenlinien von sehr verschiedenen Rowland schen Intensitäten zeigen auf einer Mount Wilsonschen Aufnahme des mittleren Sonnenspektrums (in der dritten Ordnung des 30 Fuß-Spektrographen), die wir einer freundlichen Zusendung von Hrn. St. John aus dem Jahre 1914 verdanken. Diese Aufnahme scheint mit demselben Instrument erhalten zu sein, das auch Hrn. Adams bei seiner schönen Untersuchung über die Rand-Zentrumverschiebungen gedient hat.

Zum Ausmessen der Dubletten benutzten wir einen Zeissschen Mikrokomparator, dessen Teilungen 0,001 mm direkt abzulesen gestatten. Nachdem mittels eines Stanniolblättchens die Merkzeichen dem Blick entzogen worden waren, stellte man auf die zwei unscharfen Linien ein, etwa in der Mitte ihrer Länge; dann, nach Entfernung des Blättchens, auf die Merkzeichenpaare oben und unten der Linie. Das Mittel der Merkzeichendistanzen wurde von der gefundenen Liniendistanz

1) Damit man sicher war, daß in den Negativen die Distanz der Merkzeichen ein genaues Maß für die Distanz der Linien darstellen würde, war es nötig, das eine Bild mit der Glasseite längs der Gelatineschicht des anderen Bildes gleiten zu lassen. Wir haben uns überzeugt, daß die daraus hervorgehende Unschärfe und die möglichen Parallaxfehler absolut zu vernachlässigen waren.

abgezogen; die Differenz stellte den Meßfehler dar. Jede Einstellung auf eine Linie wurde in der Regel fünfmal, auf ein Merkzeichen dreimal ausgeführt.

Das Material ist ein einheitliches, insofern alle Platten von demselben Beobachter durchgemessen sind; ein zweiter Beobachter, der einen Teil der Messungen wiederholte, fand den Charakter der Resultate vollkommen bestätigt.

Ergebnisse der Messungen.

Daß die Distanzmessung benachbarter symmetrischer Linien durch Einstellungsfehler (vielleicht mit anderen Wirkungen kombiniert) systematisch gestört wird, geht aus unseren Beobachtungen mit Bestimmtheit hervor.

Stellen wir für jedes untersuchte Linienpaar veränderlicher Distanz die Meßfehler (in 0,001 mm) als Funktion der Distanz (auch in 0,001 mm) in einem rechtwinkligen Koordinatensystem dar, so bekommen wir, je nach Intensität, Aussehen und Breite der Linien, verschiedene Kurven. Diese zeigen indessen alle eine gewisse Ähnlichkeit. *Bei großer Entfernung ist der bezügliche Fehler Null; nähern sich die Linien, so ergibt sich zuerst eine geringe scheinbare Anziehung, die bei weiterer Annäherung bald abnimmt und in eine zunehmende scheinbare Abstoßung übergeht. Bei sehr kleinen Distanzen wird selbstverständlich die Messung immer unsicherer; meistens scheint die Abstoßung allmählich weniger schnell zu wachsen und bisweilen sogar wieder abzunehmen.*

Auf mögliche Ursachen dieses eigentümlichen Verhaltens, das rein empirisch hervortrat, werden wir weiter unten kurz hinweisen.

Beim Vergleichen der Kurven bekam man den Eindruck, daß ihre *Verschiedenheit* in enger Beziehung zu der visuell geschätzten Breite der Linien steht. (Was man unter dieser „Breite" genau verstehen soll, läßt sich schwer definieren; empirisch hat sich herausgestellt, daß die Schätzung ziemlich nahe bestimmt wird durch den Abstand der Stellen, wo die Lichtintensität beträgt:

$$b = 0{,}78\ a + 0{,}22\ c,$$

wenn c die maximale Lichtstärke innerhalb der Linie, a die Lichtstärke des umgebenden Feldes ist.)

Wir haben also versucht die Kurven dadurch auf ein gemeinsames Maß zurückzuführen, daß wir die Koordinaten jeder Kurve durch die (im Komparator gemessene) Breite der ihr entsprechenden Linien dividierten. Man kann sich dies auch so vorstellen, daß jede Dublette vor der Messung durch optische Mittel vergrößert oder verkleinert wurde bis die Linienbreite einen für alle gleichen Wert erhalten hatte. *Einheit* auf der Abszissenachse wird also: eine Komponentendistanz gleich der Linienbreite. Die Ordinaten haben wir aus praktischen Gründen in etwa $8^1/_3$mal größerem Maßstabe als die Abszissen gezeichnet.

Der Erfolg dieser Transformation bestätigte den vermuteten einfachen Zusammenhang der visuell geschätzten Linienbreite mit der Größe der Meßfehler. Denn es stellte sich heraus, daß unsere 17 Kurven sich jetzt in ein ziemlich

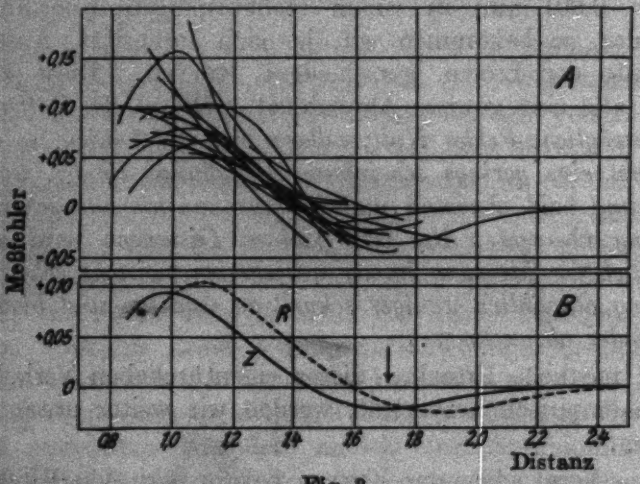


Fig. 3.

enges Gebiet zusammenhäufen (Fig. 3, *A*). Eine systematische Differenz zwischen den Kurven, welche sich auf Linien vom Zentrum- oder vom Randtypus beziehen, ist nicht zu erkennen.

Die noch übrig gebliebene Verschiedenheit dürfte zum Teil auf die ungleiche photographische Dichte der benutzten Aufnahmen und ungleiche Lichtverteilung in den Linien zurückzuführen sein, zum Teil zwar auch auf die Schwierigkeit der Messungen. Jedenfalls ist aber die Übereinstimmung der

Kurven so groß, daß man aus dem Bündel ruhig eine mittlere oder typische Kurve herleiten kann, die also den mittleren Zusammenhang der Meßfehler mit den Liniendistanzen für eine gegebene Linienbreite darstellt.

In Fig. 8, *B* ist diese typische Kurve *Z* gezeichnet. Sind die Komponenten weiter als 2 Linienbreiten voneinander entfernt, so ist der systematische Meßfehler unmerklich; bei etwa 1,7 erreicht die scheinbare Anziehung ein Maximum von der Größenordnung 0,03 der Linienbreite; bei 1,46 geht der Fehler durch Null; nachher wird er positiv (Abstoßung) und scheint jenseits 1,1 ein Maximum von der Größenordnung 0,09 zu erreichen (Ausnahmsweise wurde sogar ein Wert von nahe 0,2 beobachtet).

Die *Änderung* der Abstoßung mit der Distanz ist am stärksten in dem Gebiete zwischen 1,1 und 1,4; sie ist gleich Null bei 1,7. Ihr Maximalwert (bei 1,25) beträgt etwa $^1/_5$ der Distanzänderung.

Wir glauben, daß diese Ergebnisse — die wir sogleich auf gegenseitige Beeinflussung von Sonnenlinien anwenden wollen — eine allgemeine, zunächst bloß empirische, Gesetzmäßigkeit zum Ausdruck bringen, deren Kenntnis in allen Fällen, wo es sich um Distanzmessung benachbarter photographischer Bilder handelt, nützlich ist. Eine Erklärung des merkwürdigen Verlaufs der Kurve wagen wir noch nicht zu geben. Nur sei darauf hingewiesen, daß vielleicht die scheinbare Anziehung zwischen 1,46 und 2 mit den von F. E. Ross[1]) studierten (nicht psychologischen) Einflüssen im Zusammenhang steht; ferner, daß die beobachtete Abstoßung wahrscheinlich auf dem von St. John und Ware hervorgehobenen psychologischen Kontrasteffekt beruht; und schließlich, daß die bei kleinsten Entfernungen gefundene Verminderung der Abstoßung davon herrühren kann, daß die Gipfel von Absorptionskurven sich gegenseitig heben und demzufolge mehr als die Linienkerne sich nähern.

Vergleichung der Meßresultate mit den Beobachtungen an Fraunhoferschen Linien.

Obige an künstlichen symmetrischen Linien beobachteten systematischen Einstellungsfehler sollen nun mit den schein-

1) F. E. Ross, Astroph. Journ. 53. S. 372. 1921.

baren Abstoßungen Fraunhoferscher Linien, welche in dem Artikel „Mutual Influence“[1]) beschrieben sind, verglichen werden.

Maßgebend für die Größe der Fehler in den Messungen verschiedener Distanzen ist nach dem vorhergehenden besonders die Breite der Linien.

Von den Linien, auf welche die Diskussion in „M. I.“ sich bezieht, war die mittlere Intensität (nach der Rowlandschen Skala) 2,95. Um nun, ohne über die bezüglichen Originalaufnahmen von Mount Wilson und Kodaikanal verfügen zu können, einen plausibeln Wert für die visuell geschätzte Breite jener Linien zu erhalten, haben wir von zwei Mount Wilsonschen Glaspositiven der Spektralgegenden λ 8900 und λ 6500 (die Hr. St. John in 1914 die Güte hatte zu schicken) mehrere Kontaktnegative möglichst normaler Dichte hergestellt. An diesen Platten bestimmten wir mit dem Mikrokomparator die Breite einer großen Anzahl Linien bekannter Rowlandscher Intensität, und aus diesen Daten mittels graphischer Interpolation die Breite einer Linie der Intensität 2,95. Sie ergab sich zu 0,089 Å.-E.

Die mittlere Distanz aller Dubletten, die in „M. I“ verarbeitet wurden, war 0,152 Å.-E. $= 1{,}7 \times 0{,}089$ Å.-E., also 1,7mal die mittlere Linienbreite.

Betrachten wir jetzt wiederum unsere Kurve Fig. 8 *B*.

Wären die Sonnenlinien symmetrische Absorptionslinien, so würden die Dubletten mittlerer Distanz schon in das Gebiet fallen, wo die Meßfehler eine geringe scheinbare Anziehung verursachen; erst Dubletten geringerer Distanz als 1,46mal die Linienbreite ergeben Abstoßung.

In „M. I.“ handelte es sich aber um den *Unterschied* der Verschiebungen für Paare von *R*-Linien und *Z*-Linien, also für Dubletten gleicher Distanz, aber ungleicher Linienbreite.

Setzen wir nun voraus (in Übereinstimmung mit den Resultaten von Buisson und Fabry und von Messungen an unseren eigenen *R*-*Z*-Aufnahmen), daß die mittlere Verbreiterung der Linien am Sonnenrande 10 Proz. beträgt, so haben wir nur neben der Kurve *Z* der Fig. 8 *B*, die für Zentrum-

1) Astroph. Journ. 54. S. 92. 1921. Diese Arbeit werden wir im folgenden mit „M. I.“ bezeichnen.

linien gelten soll, für die um 10 Proz. breiteren Randlinien eine ähnliche Kurve R zu stellen (die gestrichelte), deren Koordinaten im Verhältnis 1,1 zu 1 vergrößert sind. Die Differenzen der Ordinaten dieser beiden Kurven zeigen uns dann, wie stark die *auf Meßfehler beruhende* Beeinflussung der Linien sich in den Rand-Zentrumverschiebungen offenbaren kann.

Man sieht, daß dieser Einfluß bei einer Distanz gleich 1,76 Linienbreiten Null ist, bei größeren Distanzen eine scheinbare Anziehung darstellt, bei kleineren eine Abstoßung, deren Größe aber 0,034 Linienbreite = 0,003 Å.-E. nicht übertrifft und in dem Bereiche zwischen 1,1 und 1,5 Linienbreiten nur wenig mit der Distanz variiert.

Da nun die *mittlere* Distanz der Dubletten in „M. I." 1,7 Linienbreiten betrug (Pfeil in Fig. 3 B), ist es nicht wahrscheinlich, daß Meßfehler durchschnittlich mit größerem Betrage als vielleicht $0{,}001^5$ Å.-E. an den gefundenen R.-Z-Unterschieden der Distanzen beteiligt sind.

Die wirklich beobachtete gegenseitige Beeinflussung Fraunhoferscher Linien ist merklich größer.

Aus dem in „M. I." bearbeiteten Material geht nämlich hervor, daß eine Dublettenkomponente durchschnittlich am Rande der Sonnenscheibe um $0{,}001^7$ Å.-E. mehr als im Zentrum verschoben wird (von der anderen Komponente hinweg). Die mittlere Dublettendistanz zeigte sich also am Rande $0{,}003^5$ Å.-E. größer als im Zentrum.

Wir schließen, daß vermutlich nur weniger als die Hälfte dieser gegenseitigen Beeinflussung auf Meßfehler und photographische oder sonstige Störungen zurückzuführen ist. Der übrige, größere Teil würde sich verstehen lassen, wenn man annimmt, daß die Fraunhoferschen Linien im wesentlichen Dispersionslinien sind.

Das Ergebnis obiger Untersuchung kann als ein Beleg für die Existenzberechtigung der zweiten Deutung des Sonnenspektrums gelten. Wir behaupten aber nicht, daß hier bereits ein *entscheidendes* Argument gegen die Berechtigung der ersten Deutung vorliege, denn die zufolge der Dispersionstheorie zu erwartenden scheinbaren Abstoßungen Fraunhoferscher Linien

sind von gleicher Größenordnung wie die Unsicherheiten in den bisherigen Messungen.

Jedenfalls muß man sich nach weiteren Kriterien umsehen, und inzwischen die zwei aus den Deutungen hervorgehenden, ziemlich verschiedenen Vorstellungskomplexe hinsichtlich ihrer Zweckmäßigkeit miteinander vergleichen.

Utrecht, im Januar 1923.

(Eingegangen 9. Februar 1923.)

6. *Einige Bemerkungen zur Metallreflexion;* *von Walter König.*

In der ersten Auflage der Physik des Äthers (Kap. XI) hat Paul Drude Näherungsformeln für die Metallreflexion entwickelt, die für diejenigen Fälle gültig sind, in denen das Produkt $2\sigma_{=} c\lambda$ groß ist gegen die Dielektrizitätskonstante ε; dabei bedeuten $\sigma_{=}$ die Leitfähigkeit des Metalls in elektromagnetischem Maße, c die Lichtgeschwindigkeit und λ die Wellenlänge der einfallenden Strahlung in Luft. Aus diesen Formeln hat Drude jene Beziehung zwischen dem Reflexionsvermögen eines Metalls und seiner Leitfähigkeit entwickelt, die später durch die Messungen von Hagen und Rubens eine so glänzende Bestätigung auch noch für das Gebiet der ultraroten Strahlung erfahren hat. Im Anschluß daran hat Drude auch die bei der Reflexion elektrischer Wellen an Metallen auftretenden Phasendifferenzen unter den gleichen Bedingungen und Vernachlässigungen kurz behandelt. Er zieht aus seinen Formeln die Folgerung, daß der Haupteinfallswinkel in diesen Fällen sehr wenig von 90° verschieden sein müsse, daß daher relative Phasenunterschiede zwischen den Komponenten der einfallenden Schwingung bei der Reflexion nicht eintreten könnten und die reflektierte Welle hinsichtlich ihrer Intensität und ihres Polarisationszustandes für jeden Einfallswinkel mit der einfallenden Welle sehr nahe identisch sein müsse. Diesen theoretischen Schlußfolgerungen Drudes widersprachen die Beobachtungen Righis[1]), der elliptische Polarisation bei der Reflexion elektrischer Wellen an Metallen gefunden zu haben glaubte. Aber K. F. Lindman[2]) hat

1) A. Righi, Die Optik der elektrischen Schwingungen S. 150. 1898.

2) P. F. Lindman, Ann. d. Phys. 4, S. 617. 1901.

einige Jahre später in einer im Leipziger Institut mit großer Sorgfalt durchgeführten Experimentaluntersuchung die Drudeschen Schlußfolgerungen vollkommen bestätigt gefunden.

Der Drudesche Ansatz für die Metallreflexion elektrischer Wellen führt in dem Fall des streifenden Einfalls zu merkwürdigen, auch von Lindman beobachteten Erscheinungen, die in geradem Gegensatze zu dem stehen, was man mit Lichtwellen wahrzunehmen gewohnt ist. Da, so viel ich übersehe, diesem Umstande bisher noch wenig Beachtung geschenkt worden ist, sei es mir gestattet, hier in Kürze die Aufmerksamkeit darauf zu lenken.

Lindman hat folgendes beobachtet. Sein Oszillator war unter 45° zur Einfallsebene eingestellt und die von ihm ausgehende Strahlung fiel nahezu streifend auf eine ebene Metallwand. Der Empfangsapparat wurde unter diesen Umständen gleichzeitig von der direkten und der zurückgeworfenen Strahlung getroffen. Er zeigte gleiche Stärke der Erregung für das Azimut $+45°$ und das Azimut $-45°$ und gab das Maximum der Erregung, und zwar den doppelten Betrag der Erregung unter 45°, wenn der Resonator *in* der Einfallsebene lag. Diese eigentümliche Tatsache erklärt sich aus Drudes Feststellung, daß die zurückgeworfene Strahlung unter allen Einfallswinkeln die Schwingungsrichtung der einfallenden Strahlung gewissermaßen beibehält. Rechnen wir die Azimute von der Einfallsebene aus positiv im Sinne der Uhrzeigerdrehung, und hat die einfallende Strahlung das Azimut $+45°$, so hat die zurückgeworfene Strahlung bei senkrechtem Einfall, da in der Wand ein Knoten der stehenden Erregungswelle liegt, die genau entgegengesetzt gerichtete Schwingung, also das Azimut $+225°$ oder $-135°$; diese Orientierung behält die Schwingungsrichtung des zurückgeworfenen Strahles bei, wenn der Einfallswinkel wächst bis nahe zum streifenden Einfall. Fig. 1 zeigt diesen Verlauf in andeutend perspektivischer Zeichnung. Infolgedessen steht bei nahezu streifendem Einfall die Schwingungsrichtung des zurückgeworfenen Strahles auf der des an der Wand vorbeigehenden Strahles senkrecht, und beide setzen sich zu einer auf der Wand senkrecht stehenden Schwingung zusammen. Im Bereich der optischen Strahlung dagegen verläuft der Vor-

gang bekanntlich so, daß bei wachsendem Einfallswinkel allmählich eine Drehung der Schwingungsrichtung des zurückgeworfenen Strahles, bei Metallreflexion mit Durchgang durch stark elliptische Formen, stattfindet; Fig. 2 veranschaulicht in gleicher Weise diesen Vorgang. In der Nähe des streifenden

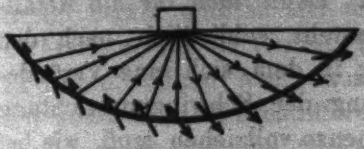


Fig. 1.

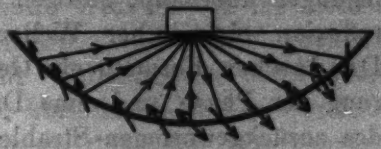


Fig. 2.

Einfalls schwingt dann das zurückgeworfene Licht parallel zur Schwingungsrichtung des einfallenden Lichtes und diesem entgegengesetzt, so daß sich beide Strahlen, wenn sie zusammenwirken, aufheben, wie man daran erkennt, daß das System der Lloydschen Interferenzstreifen in der Wandebene mit der Intensität Null beginnt.

Man kann die von Lindman beobachtete Erscheinung auch so darstellen, daß man sich die einfallende und die zurückgeworfene Schwingung in die Komponenten parallel und senkrecht zur Wand zerlegt denkt; die ersteren heben sich auf, die letzteren addieren sich. Für ein beliebiges Azimut α einer einfallenden Schwingung von der Amplitude a hat also die aus dem Zusammenwirken der einfallenden und der zurückgeworfenen Strahlung hervorgehende, in der Einfallsebene liegende Schwingung die Amplitude $2a\cos\alpha$, oder die Intensität $4a^2\cos^2\alpha$, was für $\alpha = 45^0$ $2a^2$ ergibt, wie es Lindman gefunden hat. Ist die einfallende Schwingung unpolarisiert, so müßte aus dem Zusammenwirken der einfallenden und der zurückgeworfenen Strahlung eine vollständig polarisierte Strahlung von der doppelten Intensität hervorgehen, deren Schwingung in der Einfallsebene läge. Bei elektrischen Schwingungen kommt der Fall eines unpolarisierten Senders gar nicht vor und läßt sich nicht ohne weiteres verwirklichen. Aber die hier besprochenen Gesetzmäßigkeiten haben ja auch noch Gültigkeit für ultrarote Strahlen, wie sie Hagen und Rubens benutzt haben. Es liegt daher nahe die Frage zu erörtern, ob eine vollständige Polarisation eines solchen

Strahlenbündels durch den hier beschriebenen Vorgang, durch das Zusammenwirken der direkten mit der an einem Metallspiegel nahezu streifend zurückgeworfenen Strahlung möglich wäre. Die Beantwortung dieser Frage ist im wesentlichen bedingt durch die Grenzen, die der Gültigkeit der obigen Überlegungen überhaupt gezogen sind. Denn auch für die Metallreflexion elektrischer Wellen besteht schließlich nach den Drudeschen Formeln ein Gebiet, in dem sich eine Veränderung der Phase und eine Drehung der Schwingungsrichtung des zurückgeworfenen Strahles ebenso vollziehen muß, wie bei der Metallreflexion der Lichtschwingungen; wird der Einfallswinkel in Strenge 90°, so ist auch für die elektrischen Wellen die Schwingungsrichtung der zurückgeworfenen Strahlung parallel zu der der einfallenden und nicht mehr senkrecht dazu. Der Unterschied ist nur der, daß jener Vorgang, der sich um den Haupteinfallswinkel herum gruppiert, bei Lichtwellen unter Einfallswinkeln von 70 bis 80° verläuft, während er sich bei elektrischen Wellen auf einen ganz schmalen Winkelbereich in unmittelbarster Nähe des streifenden Einfalls zusammendrängt. Für den Haupteinfallswinkel, für den die relative Phasendifferenz der beiden Komponenten $\pi/2$ ist, folgt, wie ich in der zweiten Auflage der Physik des Äthers bereits ausgeführt habe, aus den Drudeschen Formeln das Gesetz:

$$\cos \Phi = \frac{\mu \cdot n_0}{n\sqrt{2}}, \tag{1}$$

wobei n_0 den Brechungsexponenten des Isolators, n den des Metalls, μ dessen Permeabilität bedeuten. Da für die gut leitenden Metalle

$$n = \sqrt{\sigma_m c \lambda}$$

gesetzt werden kann, und μ und n_0 nahezu $= 1$ sind, so kann man den Haupteinfallswinkel einfach aus der Gleichung

$$\cos \Phi = \frac{1}{\sqrt{2 \sigma_m c \lambda}} \tag{2}$$

berechnen. Für Quecksilber ist $\sigma_m = 1{,}1 \cdot 10^{-5}$. Dann ergibt diese Formel für Wellen von 1 cm Länge einen Haupteinfallswinkel von 89° 55,6′; er weicht nur um 4,4′ von 90° ab, und

das Gebiet, für das die obigen Überlegungen nicht gelten, beschränkt sich auf einen Winkelbereich von etwa 9′. Nimmt man dagegen die gleiche Formel als gültig an für die von Hagen und Rubens benutzten Wellenlängen von 0,00255 cm, so hat Φ den Wert 88° 34,8′; der entsprechende Winkelbereich beträgt jetzt also ungefähr 3°. Direkter und reflektierter Strahl müßten sich also unter Winkeln von mindestens 6° kreuzen, um die von Lindman beobachteten Erscheinungen zu zeigen. Dann aber laufen die Wellenfronten nicht mehr mit konstanten Phasendifferenzen hintereinander her, sondern durchkreuzen sich und geben zu einem stehenden Schwingungsgebilde Anlaß, in dessen Knoten und Bäuchen der Polarisationszustand ganz verschieden sein muß, entsprechend den durch die Wegdifferenz hinzukommenden Phasenunterschieden. Bei Wellenlängen von 0,00255 cm liegen diese Knoten und Bäuche nur um etwa 0,1 mm auseinander, während ihr Abstand bei Wellenlängen von 1 cm selbst bei einem Kreuzungswinkel von 6° etwa 5 cm, und bei den hier möglichen wesentlich kleineren Kreuzungswinkeln sehr viel mehr beträgt. Was also Lindman bei seinen Wellen von 10 cm Länge gut beobachten konnte, wird sich offenbar in dieser Form bei den ultraroten Wellen der Wahrnehmung entziehen. Dagegen führen diese Überlegungen auf den Gedanken, ob es nicht möglich sein könnte, diese Phasenverschiebungen in der Nähe des streifenden Einfalls mit Hilfe der Lloydschen Interferenzstreifen zu studieren. Denn bei diesen Streifen entspricht jeder Stelle des Streifensystems ein Zusammenwirken eines direkten mit einem unter einem bestimmten Einfallswinkel reflektierten Strahle, und die Folge der Maxima und Minima müßte Abweichungen von der sonst statthabenden Regelmäßigkeit aufweisen, wenn sich die Phasendifferenz der beiden Strahlen mit dem Winkel innerhalb des Interferenzbereiches stark ändert. Die Rechnung ergibt, daß die Abstände der Maxima der Streifen bei einem mittleren Einfallswinkel von 1° etwa 1 mm betragen könnten, so daß Versuche dieser Art vielleicht nicht ganz aussichtslos sein könnten.

Ich stelle im folgenden noch die Formeln zusammen, auf die sich die vorstehenden Überlegungen stützen. Der Drudesche Ansatz mit den Vernachlässigungen, die aus dem hohen

Werte der Leitfähigkeit folgen, ergibt, wenn φ den Einfallswinkel bedeutet, für die Phasenänderung und die Amplitude der parallel und der senkrecht zur Einfallsebene schwingenden Komponente folgende Formeln:

$$(3)\quad \begin{cases} \operatorname{tng} \Delta_p = -\dfrac{2\mu n_0 n \cos\varphi}{2n^2\cos^2\varphi - \mu^2 n_0^2}; \\ \mathfrak{R}_p^2 = \mathfrak{E}_p^2 \dfrac{4n^4\cos^4\varphi + \mu^4 n_0^4}{(2n^2\cos^2\varphi + 2\mu n_0 n\cos\varphi + \mu^2 n_0^2)^2}; \\ \operatorname{tng} \Delta_s = -\dfrac{2\mu n_0 n\cos\varphi}{2n^2 - \mu^2 n_0^2\cos^2\varphi}; \\ \mathfrak{R}_s^2 = \mathfrak{E}_s^2 \dfrac{4n^4 + \mu^4 n_0^4\cos^4\varphi}{(2n^2 + 2\mu n_0 n\cos\varphi + \mu^2 n_0^2\cos^2\varphi)^2}. \end{cases}$$

Für $\varphi = 0$ haben $\operatorname{tng}\Delta_p$ und $\operatorname{tng}\Delta_s$ natürlich denselben Wert:

$$-\frac{2\mu n_0 n}{2n^2 - \mu^2 n_0^2},$$

der in erster Annäherung $-1/n$, also sehr klein negativ ist. Bei senkrechtem Einfall sind also Δ_p und Δ_s sehr nahe gleich π. Mit wachsendem Einfallswinkel nähert sich $\operatorname{tng}\Delta_s$, da der Zähler immer kleiner, der Nenner immer größer wird, immer mehr dem Werte 0 von der negativen Seite her; Δ_s bleibt also dauernd nahezu gleich π. Für $\operatorname{tng}\Delta_p$ dagegen nimmt der Nenner ab, anfangs sehr langsam, bei hohen Werten von φ aber schnell; er wird gleich 0 für

$$(4)\quad \cos\varphi = \frac{\mu n_0}{n\sqrt{2}}$$

und nimmt von da ab negative Werte an; $\operatorname{tng}\Delta_p$ geht also durch ∞ hindurch und nähert sich dann von der positiven her dem Werte 0. Also geht Δ_p von π auf $\pi/2$ und schließlich auf 0 herunter. Für die relative Phasendifferenz

$$\Delta = \Delta_p - \Delta_s$$

ergibt sich die Formel:

$$(5)\quad \operatorname{tng}\Delta = \frac{2a\cos\varphi\cdot\sin^2\varphi}{1 + \cos^4\varphi - 2a^2\cos^2\varphi},$$

in der zur Abkürzung

$$(6)\quad a = \frac{2n^2 + \mu^2 n_0^2}{2\mu n_0 n}$$

gesetzt ist. In erster Annäherung ist $a = n$. Aus der Formel folgt, daß $\operatorname{tng}\Delta$ für $\varphi = 0$ Null ist, mit wachsendem φ negative

Werte annimmt, die wegen des großen Wertes von a sehr klein sind, und erst bei großen Werten von φ wachsen und schließlich ∞ werden, wenn der Nenner Null wird; bei weiterem Wachsen von φ bis 90^0 geht $\operatorname{tng} \Delta$ durch positive Werte auf Null zurück. Δ geht also von Null über $-\pi/2$ bis $-\pi$.[1]) Der Haupteinfallswinkel ist durch die Gleichung gegeben:

$$\cos^4 \Phi - 2a^2 \cos^2 \Phi + 1 = 0,$$

also durch den Wert

$$\cos^2 \Phi = a^2 - \sqrt{a^4 - 1}.$$

Indem man $a = n$ setzt, erhält man daraus in erster Annäherung wieder den Wert:

$$\cos \Phi = \frac{1}{n\sqrt{2}}, \tag{7}$$

der schon aus der Beziehung $\Delta_p = \pi/2$ folgte (Gl. 4), und den wir oben zur Berechnung von Φ benutzt haben. Der Verlauf der relativen Phasendifferenz für die Metallreflexion optischer Wellen läßt sich unter Benutzung der von Drude entwickelten Formeln[2]) auf einen Ausdruck der gleichen Bauart bringen:

$$\operatorname{tng} \Delta = \frac{2 n \varkappa \cos \varphi \sin^2 \varphi}{1 + \cos^4 \varphi - (2 + n^2 + n^2 \varkappa^2) \cos^2 \varphi}. \tag{8}$$

Das hier benutzte Symbol $n\varkappa$ ist gleich dem von Drude in der Physik des Äthers benutzten Absorptionskoeffizienten k. Setzt man, wie es Drude für die Metallreflexion elektrischer Wellen tut, $k = n$ und vernachlässigt 1 gegen n, so geht auch dieser Ausdruck in den oben (Gl. 5) entwickelten Ausdruck über.

Gießen, Januar 1923.

---

1) Ich benutze die Gelegenheit, ein Versehen in der 2. Auflage der Physik des Äthers (S. 656) richtig zu stellen. Die Darstellung des Verlaufs von Δ_p ist durch die hier gegebene zu ersetzen. Der dort beschriebene Verlauf gilt für Δ.

2) P. Drude, Lehrbuch der Optik. 2. Aufl. S. 344. 1906.

(Eingegangen 3. Februar 1923.)

7. Die Feinstruktur einer Klasse von Bandenspektren[1]; von A. Kratzer.

§ 1. *Die Energie einer rotierenden Molekel bei Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen Rotation und Elektronenbewegung.* Bei der theoretischen Behandlung der Bandenspektren geht man von einem weitgehend idealisierten Molekülmodell aus. Man betrachtet einfach eine Hantel, in der die beiden Massenpunkte noch gegeneinander Schwingungen ausführen können. Hier sind dann noch zwei Fälle zu unterscheiden; je nachdem das Molekül ein Impulsmoment um seine Figurenachse hat oder nicht, wird es eine Präzessionsbewegung oder bloße Rotation ausführen. Trotz dieser Einfachheit des zugrunde gelegten Molekülmodells ist die Theorie imstande, die Gesetzmäßigkeiten in den Bandenspektren in weitem Umfange darzustellen, sie muß aber notwendig versagen, wenn es sich um die Äußerungen der Elektronenbewegung handelt. So ist es ohne weiteres verständlich, daß die Aufspaltung der Bandenlinien in Dubletts, kurz das Auftreten mehrerer Zweige in einer Teilbande, durch das allzu vereinfachte Modell nicht wiedergegeben werden können. Eine theoretische Deutung der Bandenfeinstruktur muß daher auf die Elektronenbewegung Rücksicht nehmen. Da es nun vollständig aussichtslos wäre, mit einem der Wirklichkeit in allen Punkten entsprechenden Molekülmodell zu rechnen, muß es unsere Aufgabe sein, auch jetzt wieder ein idealisiertes Modell für die Rechnung zu verwenden, das aber doch die wesentlichen Zusammenhänge erkennen läßt. Wie in der Theorie der Grobstruktur der Bandenspektren empfiehlt es sich auch jetzt wieder, die Fälle der reinen Rotationsbewegung von denen der Präzession zu

1) Diese Arbeit ist eine Erweiterung des zweiten Teiles der Münchner Habilitationsschrift des Verf. Die dortigen Ergebnisse sind hier in den §§ 1, 3 entwickelt.

trennen. Beide lassen sich bei zweiatomigen Gasen rechnerisch behandeln, wir behalten uns den allgemeineren Fall für eine spätere Mitteilung vor und beschäftigen uns hier mit der Rotation. Damit eine solche möglich ist, darf unser Molekül kein Impulsmoment um die Figurenachse haben. Das schließt natürlich nicht aus, daß einzelne Elektronen ein solches Moment haben, unsere Forderung bezieht sich lediglich auf das Moment aller Elektronen um diese Achse. Das resultierende Impulsmoment unseres Elektronensystems steht unter dieser Voraussetzung senkrecht auf der Figurenachse des Moleküls. Wir spezialisieren unser Modell nun noch weiter dahin, daß diese ausgezeichnete Richtung die Richtung der Rotationsachse bei der räumlichen Bewegung der Molekel ist. Diese Voraussetzung müssen wir machen, da wir andernfalls wieder eine Präzessionsbewegung bekämen. Wenn wir so die Bewegung des Moleküls spezialisiert haben, können wir ein sehr bequemes Koordinatensystem einführen. Wir beziehen die Elektronenbewegung zunächst auf ein mitrotierendes System, in dem das Molekül als Ganzes (die Figurenachse) ruht und als dessen Mittelpunkt wir den Gesamtschwerpunkt wählen. Die Rotationsachse machen wir zur z-Achse, von der aus wir den Winkel ϑ mit dem Radiusvektor nach dem Elektron messen. Das Azimut ψ messen wir in der zur z-Achse senkrechten Ebene gegen die Figurenachse. Als dritte Koordinate kommt noch der Abstand r vom Nullpunkt hinzu. In diesem System wird die kinetische Energie bei der Masse m für ein Elektron sich einfach darstellen durch

$$T = \left(\frac{m}{2}\dot{r}^2 + r^2\dot{\vartheta}^2 + r^2\sin^2\vartheta\,\dot{\psi}^2\right); \tag{1}$$

führt man die kanonisch konjugierten Impulse durch die Beziehung

$$p_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i}$$

ein, so kommt für ein einzelnes Elektron:

$$T_i = \frac{p_{r_i}^2}{2m_i} + \frac{p_{\vartheta_i}^2}{2m r_i^2} + \frac{p_{\psi_i}^2}{2m_i r_i^2 \sin^2\vartheta_i}. \tag{2}$$

Berechnen wir die gleiche Größe im ruhenden System, so unterscheidet sich hier die kinetische Energie von (1) nur da-

durch, daß an Stelle von $\dot{\psi}^2$ der Wert $(\dot{\varphi}+\dot{\psi})^2$ zu setzen ist, wenn $\dot{\varphi}$ die Rotationsgeschwindigkeit der Molekel um die z-Achse ist. Nun wird

$$p_{\psi_i} = \frac{\partial T_i}{\partial \dot{\psi}_i} = m_i r_i^2 \sin^2 \vartheta_i (\dot{\psi}_i + \dot{\varphi}_i) \tag{2a}$$

und für die kinetische Energie als Funktion der Impulse ergibt sich eine mit (2) identische Formel. Wollen wir die gesamte kinetische Energie der Molekel, so haben wir über alle Elektronen zu summieren und noch die Energie der Rotation der Molekel, sowie der Kernschwingung zu addieren. Ist J das Trägheitsmoment der Molekel, so kommt:

$$2T = \Sigma \left(m_i \dot{r}_i^2 + m r_i^2 \dot{\vartheta}_i^2 + m r_i^2 \sin^2 \vartheta_i (\dot{\psi}_i + \dot{\varphi})^2\right) + J\dot{\varphi}^2 + J_0 \dot{\varrho}^2.$$

Dabei ist $\varrho = x/a$, wenn x den variablen Abstand der Kerne voneinander, a die gleiche Größe im Ruhezustand bedeutet.[1]) Für den zur Koordinate φ kanonisch konjugierten Impuls erhält man:

$$p_\varphi = \frac{\partial T}{\partial \dot{\varphi}} = \Sigma m r_i^2 \sin^2 \vartheta_i (\dot{\psi}_i + \dot{\varphi}) + J\dot{\varphi}. \tag{2b}$$

Man erkennt, daß p_φ die Bedeutung des Gesamtimpulsmomentes zukommt. Wegen (2a) berechnet sich:

$$J\dot{\varphi} = p_\varphi - \Sigma p_{\psi_i}, \tag{2c}$$

und für die gesamte kinetische Energie findet man:

$$2T = \Sigma \left(\frac{p_{r_i}^2}{m_i} + \frac{p_{\vartheta_i}^2}{m_i r_i^2} + \frac{p_{\psi_i}^2}{m_i r_i^2 \sin^2 \vartheta_i}\right) + \frac{\left(p_\varphi - \Sigma p_{\psi_i}\right)^2}{J_0 \varrho^2} + \frac{p_\varrho^2}{J_0}.$$

Hier haben wir an Stelle des mit der Schwingung sich ändernden Trägheitsmomentes $Mx^2 = J$ das konstante Trägheitsmoment $J_0 = Ma^2$ eingeführt. M ist dabei die sogenannte reduzierte Masse. Um zur Hamilton-Jacobischen Gleichung zu gelangen, haben wir zu T noch die potentielle Energie U zu addieren. Diese wird als Funktion sämtlicher Variabeln mit Ausnahme von φ anzusetzen sein, so daß sich ergibt:

$$\left\{ H = U(r_i, \psi_i, \vartheta_i, \varrho) + \sum_i \left(\frac{p_{r_i}^2}{2m_i} + \frac{p_{\vartheta_i}^2}{2 m_i r_i^2} + \frac{p_{\psi_i}^2}{2 m_i r_i^2 \sin^2 \vartheta_i}\right) + \frac{\left(p_\varphi - \Sigma p_{\psi_i}\right)^2}{2 J_0 \varrho^2} + \frac{p_\varrho^2}{2 J_0} = W. \right. \tag{3}$$

1) Vgl. A. Kratzer, Zeitschr. f. Phys. 3. S. 289. 1920.

Auf diesen Ausdruck sind nun die Quantenregeln anzuwenden. Für die Elektronenbewegung ist natürlich diese Aufgabe in dieser Allgemeinheit unlösbar. Wir wollen deshalb dieses Problem bereits als gelöst voraussetzen und lediglich die Frage nach der *Wechselwirkung* zwischen Elektronenbewegung und Rotation untersuchen. Ohne Rechnung ist sofort folgendes zu sehen. Bei Vernachlässigung der Elektronenbewegung ergab sich die Rotationsgeschwindigkeit der Molekel aus $J\dot{\varphi} = p_\varphi$ zu p_φ/J. Jetzt tritt dafür der Ausdruck (2c) ein: Ein Teil des Gesamtimpulses ist auf die Elektronen übergegangen, nur der Restbetrag steht der räumlichen Rotation zur Verfügung, die Rotationsgeschwindigkeit wird also vermindert. Wir können die dadurch zum Ausdruck kommende Energieänderung aber noch anders auffassen. Dadurch, daß auf die Bewegung der Elektronen im mitbewegten System noch die Molekülrotation überlagert wird, ist die kinetische Energie der Elektronen *unmittelbar* verändert worden. Andererseits hat diese Veränderung der Elektronengeschwindigkeiten noch eine weitere Folge: Die Trägheitskräfte innerhalb des Moleküls müssen sich dabei ändern, das Elektronensystem erleidet unter dem Einfluß der Rotation eine Deformation und Energieänderung. Die Größe dieser Änderung wird durch das Verhältnis $\dot{\varphi} : \dot{\psi}_i$ bestimmt sein, gegenüber der ursprünglichen Elektronenenergie also sehr klein sein. Da jene aber gegen die Rotationsenergie sehr groß ist, so ist trotzdem zu erwarten, daß diese Änderung gegen die Rotationsenergie nicht verschwindet.

Es ist lehrreich, den hier behandelten Fall mit dem Zeemaneffekt bei Atomen zu vergleichen. Hier kann man wenigstens bei Wasserstoff die Wirkung des Magnetfeldes durch die Larmorrotation ersetzen. Die hinzukommende Rotation liefert wie in unserem Falle einen Energiezuwachs der Elektronenbewegung um die Präzessionsachse. Dagegen fällt der zweite Effekt beim Magnetfeld in erster Näherung weg. Die auftretenden Trägheitskräfte werden nämlich gerade durch das Magnetfeld kompensiert, so daß wenigstens die Effekte erster Ordnung nicht auftreten, die Elektronenbewegung im mitrotierenden System in erster Näherung vielmehr unverändert bleibt.

Nun wollen wir die Frage quantitativ auf Grund der

Gleichung (3) näher untersuchen.[1]) Diese Gleichung gibt grundsätzlich die Möglichkeit, sämtliche Bestimmungsgrößen des Moleküls aus Naturkonstanten zu bestimmen. Bei der mathematischen Behandlung dieses Problems wollen wir aber zunächst von der Rotation und Kernschwingung absehen. Dies erreichen wir am einfachsten dadurch, daß wir die Kernmassen unendlich groß annehmen. Es kommt dann:

$$(4)\quad H_0 = U(r_i \psi_i \vartheta_i a) + \sum \left(\frac{p_{r_i}^2}{2m_i} + \frac{p_{\vartheta_i}^2}{2m_i r_i^2} + \frac{p_{\psi_i}^2}{2m_i r_i^2 \sin^2 \vartheta_i} \right) = W_0.$$

Der Kernabstand ϱa wird sich jetzt wegen der unendlich großen Kernmassen nicht mehr ändern, wir erhalten für ϱ den Wert 1. Wir können Gleichung (4) auch so auffassen, daß wir uns in ein Koordinatensystem stellen, gegen das das Molekül ruht und in dem auf die Elektronen und Kerne keine anderen Kräfte als die gegenseitigen Anziehungen, also nur innere Kräfte wirken. In Hinblick auf das Folgende wollen wir uns aber Gleichung (4) unter etwas abgeänderten Verhältnissen integriert denken. Wir betrachten wieder die Elektronenbewegung in einem Koordinatensystem, gegen das die Figurenachse ruht, wollen aber annehmen, daß dieses Koordinatensystem selbst im Raume mit gleichförmiger Geschwindigkeit ω rotiert. Im mitrotierenden System bekommen wir für die kinetische Energie und die potentielle Energie der inneren Kräfte genau die früheren Werte, also die Hamiltonsche Funktion (4). Doch müssen wir beachten, daß diese noch zu ergänzen ist. Den Einfluß der Rotation können wir so berücksichtigen, daß wir die dadurch veranlaßten Trägheitskräfte, Coriolis- und Zentrifugalkraft, als äußere Kräfte noch auffassen. Wir müssen diese Kräfte noch zu der Hamiltonschen Funktion hinzunehmen. Außerdem wollen wir den Kernen den festen Abstand ϱa aufzwingen. Unsere Differentialgleichung (4) wird dadurch natürlich stark abgeändert. Wir denken uns nun für diese abgeänderte Gleichung die Integration ausgeführt und erhalten dann die Energie W_0 als Funktion von f Integrationskonstanten (f die Zahl der Freiheitsgrade der Elektronen) und den Parametern ω und ϱ:

1) Für das benutzte Rechenverfahren vgl. M. Born und W. Pauli, Zeitschr. f. Phys. 10. S. 137. 1922.

(5) $$W_s' = W_s'(\alpha_1\, \alpha_2 \ldots \alpha_f, \varrho, \omega).$$

Für $\omega = 0$ und $\varrho = 1$ geht unser Problem in das speziellere Problem über, das ursprünglich in (4) vorgelegt war. Insbesondere können wir als Integrationskonstanten die Phasenintegrale einführen und erhalten die Energie W_s als Funktion der Quantenzahlen $l_1, l_2 \ldots l_f$:

(5a) $$W_s' = W_s'(l_1\, l_2 \ldots l_f, \varrho, \omega).$$

Für $\omega = 0$, $\varrho = 1$, bekommen wir die Lösung von (4)

(5b) $$W_s = W_s(l_1\, l_2 \ldots l_f),$$

die nun dadurch ausgezeichnet ist, daß sie durch stetige Abänderung der Parameter ϱ, ω aus der allgemeinen Gleichung gewonnen war.

Mit Benutzung von (4) nimmt jetzt Gleichung (3) die Form an:

(6) $$H_0 + \frac{(p_\varphi - \Sigma p_{\psi_i})^2}{2J_0\varrho^2} + \frac{p_\varrho^2}{2J_0} = W.$$

Da diese Gleichung die Variable φ nicht enthält, schließen wir zunächst, daß

$$p_\varphi = p = \text{const}$$

sein muß, und das Phasenintegral liefert

(7) $$\int_0^{2\pi} p\, d\varphi = m\, h \qquad p_\varphi = p = \frac{m\, h}{2\pi}.$$

Nun haben wir den Einfluß der Störungsglieder in (6) auf die Elektronenbewegung zu untersuchen. Aus dem Umstande, daß das gegen die Elektronenträgheitsmomente um die Rotationsachse große Trägheitsmoment J_0 im Nenner steht, ersehen wir, daß es sich tatsächlich um ein Störungsproblem handelt, wir haben die Energie als eine Entwicklung nach $1/J$ aufzufassen, die bereits mit dem ersten Gliede abbricht. Für die weitere Überlegung ist wesentlich, daß wir im ungestörten Problem dadurch, daß wir das verallgemeinerte Integral von (4) zur Darstellung benutzten, bereits die richtigen Koordinaten haben. Das Hinzukommen der Störungsglieder bringt für die Elektronen keine neuen Bewegungsvorgänge herein, die Elektronenbewegung wird stetig abgeändert. Diese Abänderung kennen wir bereits, es ist gerade diejenige, die wir erhalten, wenn wir in (5) oder (5a) den Parametern ϱ und ω die ihnen vermöge

der nun freien Rotationsbewegung und Schwingung zukommenden Werte geben.

Weiterhin berücksichtigen wir, daß die Elektronenbewegung gegenüber der Schwingung und Rotation sehr rasch ist, so daß wir bei der Berechnung der Schwingungsvorgänge über die Elektronenbewegung mitteln dürfen. Es kommt dann:

$$(8) \quad W = \frac{p_\varrho^2}{2J_0} + \frac{p^2 - 2p\overline{\Sigma p_{\varphi_i}} + \overline{(\Sigma p_{\varphi_i})^2}}{2J_0\varrho^2} + \overline{W_e(l_1 \dots l_f, \varrho, \omega)}.$$

Zur Abkürzung setzen wir für das gemittelte Elektronenimpulsmoment:

$$(8a) \quad \overline{\Sigma p_{\varphi_i}} = \Psi = \frac{s\,h}{2\pi}.$$

Bei der Mittelung über W_e ist zu berücksichtigen, daß

$$\omega = \frac{p - \Sigma p_{\varphi i}}{J\varrho^2}$$

ist; wir haben diesen Wert in W_e einzusetezn und jetzt die Mittelung über die Elektronenbewegung auszuführen. So ergibt sich:

$$(8b) \quad W = \frac{p_\varrho^2}{2J_0} + \frac{p^2}{2J_0\varrho^2} - \frac{p\,\Psi}{J_0\varrho^2} + \frac{(\Sigma p_{\varphi_i})^2}{2J_0\varrho^2} + \overline{W_e}(l_1 \dots l_f, \varrho, p).$$

Nun können wir noch $\overline{W_e}$ nach den Parametern ($\varrho - 1$ und p) entwickeln. Dazu sind wir berechtigt, da ja durch das Hinzukommen dieser Größen die Elektronenenergie nur wenig abgeändert wurde. Wir bekommen:

$$(8c) \quad \begin{cases} \overline{W_e}(l_1 \dots l_f, \varrho, p) = \overline{W_e} l_1 \dots l_f, 1, \Psi) + \dfrac{\partial \overline{W_e}}{\partial \varrho}(\varrho - 1) + \dots \\ \qquad + \dfrac{\partial \overline{W_e}}{\partial p}(p - \Psi) + \dots . \end{cases}$$

Für die Entwicklung nach $(\varrho - 1)$ und die anderen von p in erster Näherung unabhängigen Glieder mit ϱ schreiben wir zur Abkürzung:

$$\frac{\overline{(\Sigma p_\varphi)^2}}{2J_0\varrho^2} - \frac{\Psi^2}{2J_0\varrho^2} + \frac{\partial \overline{W_e}}{\partial \varrho}(\varrho - 1) + {}^1/_2 \frac{\partial^2 \overline{W_e}}{\partial \varrho^2}(\varrho - 1)^2 + \dots = \Phi(\varrho),$$

für

$$(9) \quad \frac{\partial \overline{W_e}}{\partial p} = 4\pi\delta;$$

da von der Entwicklung her $\Phi(\varrho)$ auch die gemischten Glieder der Taylorschen Reihe enthält, ist $\Phi(\varrho)$ von p nicht unabhängig, doch wird diese Abhängigkeit in erster Näherung zu vernachlässigen sein. Ihre Bedeutung ist die, daß die Deformation des Elektronensystems infolge der Rotation die gegenseitige Bindung der Kerne abändert. Mit den oben eingeführten Abkürzungen erhalten wir:

$$(10)\quad \left\{ \begin{aligned} W = \overline{W_\varepsilon}(l_1\, l_2 \ldots l_f)_{\substack{\varrho=1\\ p=\Psi}} + 4\pi\delta(p-\Psi) \\ + \frac{(p-\Psi)^2}{2J_0\varrho^2} + \frac{p_\varrho^2}{2J_0} + \Phi(\varrho). \end{aligned} \right.$$

Hier ist zu beachten, daß W_ε und damit auch δ im mitrotierenden System gemessen waren, in dem Ψ positiv sein möge. Von dort aus gesehen hat p doppelte Vorzeichen, je nach dem Umlaufsinn von ω gegen Ψ. Vom ruhenden System aus stellt sich dies so dar, daß δ mit Ψ das Vorzeichen wechselt. Aus (10) ist nun mit Benutzung der Quantenbedingung für ϱ die Energie W als Funktion der Quantenzahlen zu bestimmen. Gleichung (10) ist die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung für einen rotierenden anharmonischen Oscillator und ihre Integration läßt sich sofort auf verschiedene Weise durchführen. Wir können das Ergebnis der Integration mit Benutzung einer früheren Rechnung des Verf.[1]) angeben, wenn wir in den dortigen Formeln p^2 durch $(p-\Psi)^2$ ersetzen. Wir bekommen dann:

$$W = W_\varepsilon + 2\delta h(m-\varepsilon) + W_0^n - (m-\varepsilon)^2 a_n h \\ + \frac{h^2}{8\pi^2 J_0}(m-\varepsilon)^2(1-u^2(m-\varepsilon)^2)\ldots$$

Hier bedeutet W_0^n die Energie der Schwingung für $(m-\varepsilon)=0$, a_n einen mit n proportionalen Koeffizienten. Ferner ist $u = \frac{h}{8\pi^2 J_0 r_0}$. Der bequemeren Schreibweise wegen haben wir

$$(11a)\qquad \overline{\Sigma p_\psi} = \Psi = \frac{vh}{2\pi}$$

gesetzt. Setzen wir wie früher

$$(11b)\qquad B^n = \frac{h}{8\pi^2 J_0} - a_n,$$

1) Vgl. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien 3. Aufl., Zusatz 17.

so stellt sich der Energieterm dar durch:

$$(11)\quad \left\{ \begin{aligned} \frac{W}{h} &= \frac{W_0}{h} + \frac{W_0^n}{h} + 2\delta(m-\varepsilon) \\ &\quad + (m-\varepsilon)^2 B^n - (m-\varepsilon)^4 B^0 u^2 + \dots \end{aligned} \right.$$

Die Gleichung (11) unterscheidet sich von der ohne Berücksichtigung der Elektronenbewegung gewonnenen durch die Größen ε und δ. Beide sind ihrer Entstehung nach mit dem resultierenden Impulsmoment der Elektronen eng verknüpft. Zunächst müssen wir bemerken, daß Ψ, da es zu keiner zyklischen Koordinate gehört, kein ganzzahliges Vielfaches von $h/2\pi$ sein muß; ε braucht also keine ganze Zahl zu sein. Weiter ist wichtig, daß Ψ positives oder negatives Vorzeichen haben kann, je nachdem, ob Ψ die gleiche oder entgegengesetzte Richtung wie der Gesamtimpuls p hat. Wie bereits bemerkt, ändert δ mit Ψ das Vorzeichen. Der Rotationsanteil in (11) stellt also einen doppelten Term dar:

$$(12)\quad W_{\text{rot}} = \pm 2\delta(m \mp \varepsilon) + (m \mp \varepsilon)^2 B^n - B^0 u^2 (m \mp \varepsilon)^4 \dots$$

Wir haben auf diese Weise die Möglichkeit, eine Aufspaltung der Bandenlinien zu erhalten. Ausschlaggebend sind dabei die linearen Glieder in (12), also $m\delta$ und $-m\varepsilon B^n$. Wir müssen hier beachten, daß diese zweckmäßig nicht zusammengefaßt werden, da B^n in bekannter Weise von der Oscillationsquantenzahl n abhängt, während δ bei dem gleichen Grade der Annäherung als Konstante zu gelten hat.

§ 2. *Die Auswahlregeln.* Um aus unserm Term (11) die Frequenzen zu berechnen, haben wir nach der Bohrschen Frequenzbedingung die Differenz zweier Terme zu bilden, wobei die Quantenzahlen im Anfangs- und Endzustand verschiedene Werte haben. Die Quantensprünge werden aber nicht beliebig sein können, sie sind vielmehr durch das Korrespondenzprinzip eingeschränkt. Um dieses anwenden zu können, wäre die Kenntnis der Elektronenbahnen und der Separationsvariabeln notwendig. Ohne aber auf Einzelheiten einzugehen, können wir sagen, daß sich die Elektronenbewegung darstellen lassen muß durch eine f-fache Fourierreihe über die f Grundfrequenzen der Elektronenbewegung. In dieser Reihe wird ein Teil der Summationen nur über eine bestimmte Anzahl von Gliedern zu erstrecken sein, ein Teil über unendlich viele.

Wir wollen darüber hier keine Aussagen machen.[1]) Außer den eigentlichen Elektronenfrequenzen wird in diese Formel auch die Frequenz der Kernschwingung eingehen, da natürlich das Elektronensystem im Rhythmus der Kernschwingung mitschwingt. Bezeichnen wir diese Frequenz mit $\nu^0 = \frac{\omega^0}{2\pi}$, so ergibt sich für das Elektronenmoment auf das mitrotierende System bezogen:

$$\mathfrak{P}_x \pm i\mathfrak{P}_y = -\Sigma' e a_1 - \Sigma' e b_1 \cos\omega^0 t - \Sigma'' e a_2 - \Sigma'' e b_2 \cos\omega^0 t + \sum_{\sigma} \sum_{\sigma^1} \sum \ldots C_{\sigma\sigma^1\sigma^2\ldots\sigma^f} e^{i(\sigma\omega^0 + \sigma^1\omega^1 + \ldots \sigma^f\omega^f)t}$$

$$\mathfrak{P}_z = \sum_{\sigma} \sum_{\sigma^1} \sum \ldots D_{\sigma\sigma^1\sigma^2\ldots\sigma^f} e^{i(\sigma\omega^0 + \sigma^1\omega^1 + \ldots \sigma^f\omega^f)t}$$

Dabei haben wir mit a_1 a_2 die Abstände der beiden Kerne vom Schwerpunkt, mit b_1 b_2 ihre Amplituden bei der Schwingung bezeichnet. Für das gesamte Molekül ist noch das Moment der Kerne zu addieren. Dieses ist gegeben durch

$$\mathfrak{P}_x = + Z_1 e a_1 + Z_1 e b_1 \cos\omega^0 t + Z_2 e a_2 + Z_2 e b_2 \cos\omega^0 t.$$

Im homöopolaren Molekül ist nun $\Sigma' e = Z_1$, $\Sigma'' e = Z_2$, so daß für das elektrische Moment des Moleküls kommt:

$$\mathfrak{P}_x \pm i\mathfrak{P}_y = \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{\sigma^1} \sum \ldots C_{\sigma\sigma^1\ldots\sigma^f} e^{i(\sigma\omega^0 + \sigma^1\omega^1 + \ldots \sigma^f\omega^f)t}$$

$$\mathfrak{P}_z = \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{\sigma^1} \sum \ldots D_{\sigma\sigma^1\ldots\sigma^f} e^{i(\sigma\omega^0 + \sigma^1\omega^1 + \ldots \sigma^f\omega^f)t}$$

Für heteropolare Moleküle würde noch ein Glied mit $\cos\omega^0 t$ stehen bleiben.

Hier ist bemerkenswert, daß auch homöopolare Moleküle in Verbindung mit einem Elektronensprung ihren Schwingungszustand durch Strahlung ändern können. Wichtig ist, daß auch die z-Komponente des elektrischen Momentes die Frequenz ω^0 enthält.

Gehen wir nun vom mitrotierenden Bezugssystem zum ruhenden über, in dem das Molekül mit der Winkelgeschwindigkeit $\pm\omega$ rotiert, so kommt:

$$(13)\quad \begin{cases} \mathfrak{P}_x + i\mathfrak{P}_y = \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{\sigma^1} \sum \ldots C_{\sigma\sigma^1\ldots\sigma^f} e^{i(+\sigma\omega^0 + \sigma^1\omega^1 + \ldots \sigma^f\omega^f \pm \omega)t} \\ \mathfrak{P}_z = \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{\sigma^1} \sum \ldots D_{\sigma\sigma^1\ldots\sigma^f} e^{i(\sigma\omega^0 + \sigma^1\omega^1 + \ldots \sigma^f\omega^f)t} \end{cases}$$

1) Vgl. A. Sommerfeld u. W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. 11. S. 131. 1922. Die dortige Formel (6) könnten wir für eine vereinfachte Darstellung übernehmen.

Auch hier ergibt sich zunächst, daß auch homöopolare Moleküle die Rotationsfrequenz ausstrahlen können, aber immer nur in Verbindung mit einem Elektronenvorgang. Weiter lesen wir ab. Mit bestimmten, uns nicht bekannten Sprüngen der Elektronenquantenzahlen sind beliebige Sprünge der Oscillationsquantenzahl n und die Sprünge $+1$, -1, 0 der Rotationsquantenzahl m gekoppelt. Das gesamte Impulsmoment, das ja zu ω zugeordnet ist, kann sich also um die Werte ± 1 und 0 ändern. Es ist aber möglich, daß die Elektronenbewegung eine derartige Symmetrie zeigt, daß einzelne Koeffizienten D verschwinden. In diesem Falle fällt die Möglichkeit $\Delta m = 0$ fort. Man kann auch noch weitere Sonderfälle unterscheiden, z. B. daß bei gleicher Richtung von p und Ψ nur $\Delta m = +1$, bei ungleicher Richtung von p und Ψ nur $\Delta m = -1$ zulässig ist. Dieser Fall würde z. B. dann vorliegen, wenn nur die zu den Umlaufafrequenzen der Elektronen gehörenden Quantenzahlen springen, dagegen die radialen unverändert bleiben oder wenn sich das Emissionselektron in der Rotationsebene bewegt. Wir werden im folgenden uns auf die beiden allgemeinen Regeln $\Delta m = \pm 1{,}0$ und $\Delta m = \pm 1$ beschränken. Das Problem, aus den empirischen Daten dann wieder auf die Elektronenbewegung zu schließen, soll hier nicht weiter erörtert werden.

§ 3. *Die Feinstruktur der Cyanbanden,* a) *Serienformel.* Aus der Lage der sogenannten Störungen in den Cyanbanden zusammen mit den Forderungen des Kombinationsprinzips kann man schließen,[1]) daß die Heurlingersche Numerierung dahin abzuändern ist, daß für die Dublettmitten die Laufzahl um $^1/_2$ vermindert wird. Wir setzten $m^* = m - {}^1/_2$ und konnten dann insbesondere die strenge Gültigkeit des Kombinationsprinzipes innerhalb des Systems nachweisen. Wie früher schon gesagt wurde, gelangt man zu diesem Ansatz dadurch, daß in (12) für $s = {}^1/_2$ angenommen wird. Das in (12) noch vorkommende δ lassen wir unverändert. Sehen wir von dem Korrekturglied mit u^2 in (12) zunächst ab, so ergibt sich

$$\frac{W_{\text{rot}}}{h} = (m \mp {}^1/_2)^2 B'' \pm 2\delta(m \mp s). \tag{12a}$$

1) A. Kratzer, Störungen und Kombinationsprinzip im System der violetten Cyanbanden. Münchener Berichte, S. 107, 1922.

Dieser Ausdruck soll sowohl für den Anfangs- wie Endterm gelten, wir unterscheiden beide durch die Indices 1 und 2. Nach den entwickelten Auswahlregeln kann nun zusammen mit einem Elektronensprung m sich um ± 1 ändern. Wenn wir für s im Anfangs- und Endterm den Wert $^1/_2$ wählen, so besagt das, daß das gemittelte Elektronenimpulsmoment um die Rotationsachse sich nicht geändert hat. Aus dem Umstande, daß bei den Cyanbanden kein Nullzweig vorhanden ist, müssen wir nach den Vorausgehenden korrespondenzmäßig schließen, daß das oder die Emissionselektronen durch ein in der Rotationsebene sich bewegendes Elektron ersetzt werden kann, dessen radiale Quantenzahl sich ändert. Führen wir für $m - {}^1/_2$ die Abkürzung m^* ein, so bekommen wir aus (12a) nach der Bohrschen Frequenzbedingung:

für $s = +{}^1/_2$, $m + 1 \to m$

$$(14a)\quad \left\{\begin{aligned} R_1(m) &= (m^*+1)^2 B_1^{n_1} + 2(m^*+1)\delta_1 \\ &\qquad - m^{*2} B_2^{n_2} - 2m^*\delta_2 \\ &= m^{*2}(B_1^{n_1} - B_2^{n_2}) + 2m^* B_1^{n_1} \\ &\qquad + 2m^*(\delta_1 - \delta_2) + B_1^{n_1} + 2\delta_1 \\ &= m^{*2} C_{1,2} + 2m^* B_1^{n_1} + 2m^*\delta_{12} + B_1^{n_1} + 2\delta_1 \end{aligned}\right.$$

für $s = -{}^1/_2$, $m + 1 \to m$

$$(14b)\quad \left\{\begin{aligned} R_2(m) &= (m^*+2)^2 B_1^{n_1} - 2(m^*+2)\delta_1 - (m^*+1)^2 B_2^{n_2} \\ &\qquad + 2(m^*+1)\delta_2 \\ &= (m^*+1)^2 C_{1,2} + 2(m^*+1) B_1^{n_1} \\ &\qquad - 2(m^*+1)(\delta_1 - \delta_2) + B_1^{n_1} - 2\delta_1 \end{aligned}\right.$$

Beachten wir, daß δ_1 und δ_2 sehr klein ist, so folgt, daß die Linie $R_2(m)$ mit $R_1(m+1)$ fast zusammenfällt. Es entsteht also ein anscheinend „falsches" Dublett $R_1(m+1)$, $R_2(m)$. Die Dublettmitte ergibt sich für das Dublett $R_1(m)$, $R_2(m-1)$ zu:

$$(14)\quad {}^1/_2\,(R_1(m) + R_2(m-1)) = m^{*2} C_{12} + 2m^* B_1^{n_1} + B_1^{n_1}$$

Wir bekommen also gerade das aus den empirischen Daten gefundene Gesetz. Ganz ebenso finden wir für die negativen Zweige:

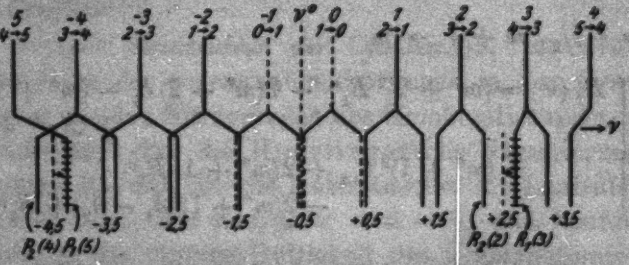
für $\varepsilon = +1/2$, $m - 1 \to m$

$$(14c)\quad \begin{cases} P_1(m) = (m^* - 1)^2 B_1^{n_1} + 2(m^* - 1)\delta_1 \\ \qquad\qquad - m^{*2} B_2^{n_2} - 2m^* \delta_2 \\ \qquad = m^{*2} C_{12} - 2m^* B_1^{n_1} + 2m^*(\delta_1 - \delta_2) \\ \qquad\qquad + B_1^{n_1} - 2\delta_1 \end{cases}$$

für $\varepsilon = -1/2$, $m - 1 \to m$

$$(14d)\quad \begin{cases} P_2(m) = m^{*2} B_1^{n_1} - 2m^* \delta_1 - (m^* + 1)^2 B_2^{n_2} \\ \qquad\qquad + 2(m^* + 1)\delta_2 \\ \qquad = (m^* + 1)^2 C_{12} - 2(m^* + 1) B_1^{n_1} \\ \qquad\qquad - 2(m^* + 1)(\delta_1 - \delta_2) + B_1^{n_1} + 2\delta_1 \end{cases}$$

Man sieht, daß P_2 die Fortsetzung von R_1 und daß R_2 die Fortsetzung von P_1 ist. Das falsche Dublett wird jetzt von $P_1(m)$ und $P_2(m-1)$ gebildet. Den Zusammenhang der 4 Zweige und die Bedeutung des Umstandes, daß ε gerade $1/2$ ist, machen wir uns durch die Fig. 1 klar. Dort ist in der ersten Reihe das Bild einer Bande dargestellt, wie sie sich theoretisch nach der Heurlingerschen Formel ergibt. In der darunter stehenden Zeichnung ist angedeutet, wie jede Einfachlinie in ein Dublett zerfällt und wie nun die falschen Dubletts zustande kommen.



Die Dublettaufspaltung bei den Cyanbanden.
Störung bei $P_1(5)$ und $R_1(3)$. Fehlende Nullinie bei $m^* = -0{,}5$.
Fig. 1.

b) *Die Nullinie.* Die Abbildung gibt gleich noch über einen andern Punkt Aufschluß. Für zahlreiche Banden ist es charakteristisch, daß in der Mitte der Bande eine Linie ausfällt. Der Verf. glaubte früher[1]) es wahrscheinlich machen zu

1) A. Kratzer, Zeitschr. f. Phys. 3. S. 292. 1920.

können, daß diese ausfallende Linie zum Quantensprung $1 \to 0$ gehöre, und daß die Linie $0 \to 1$ vorhanden sei. Andererseits mußte aus dem Ausfallen der Linie ν^0 geschlossen werden, daß rotationslose Moleküle nicht in merklicher Konzentration vorhanden sein können. Von vornherein wäre daher zu erwarten gewesen, daß auch $0 \to 1$ ausfällt, was aber nach dem früheren Stand der Theorie mit der Erfahrung nicht in Einklang war. Jetzt fällt dagegen diese Schwierigkeit vollkommen weg. Wir haben in der Figur angedeutet, daß nach der früheren Bezeichnung die Linien 0 und -1 ausfallen sollen. Dies hat zur Folge, daß in der Linie $-0{,}5$ beide Komponenten verschwinden, daß dagegen in den beiden benachbarten Dubletts nur je eine Komponente fehlt. Wenn nun, wie es bei den Cyanbanden der Fall ist, diese Dubletts nicht auflösbar sind, so wird dies nicht beobachtet, und es konnte so die Meinung entstehen, daß nur ein Dublett ausfällt. Wir werden später bei Hg, wo auch für kleine Werte von m die Dubletts aufgelöst sind, sehen, daß unsere theoretische Forderung der ausfallenden Komponenten durch die Erfahrung bestätigt wird.[1])

c) *Die Störungen.* Gleichzeitig erhalten wir noch einen genaueren Einblick in das Zustandekommen der Störungen. Diese bestehen meistens in abnorm weiten oder engen Dubletts. Die Erscheinung kann nun entweder durch eine Verschiebung nur einer oder aber auch beider Dublettkomponenten veranlaßt sein. Betrachten wir zunächst den ersten Fall. Wir nehmen an, P_1 (5) sei verschoben, dadurch, daß in dem zugehörigen Anfangszustand δ_1 einen abnormen Wert hat; dieser Anfangszustand ist durch einen festen Wert $m = 4$, n_1, $+ \varepsilon$, und bestimmte Elektronenquantenzahlen definiert. Wir können dies auch zusammenfassen dadurch, daß wir sagen, die Störung ist durch das Zusammentreffen einer bestimmten Elektronen-

1) Eine eindeutige Entscheidung trotz unauflösbarer Dubletts wäre auch im reinen Rotationsspektrum möglich und im Rubensschen Institute ist bereits eine noch von Rubens selbst veranlaßte Untersuchung bei HF im Gange. *Anmerkung bei der Korrektur:* Berechnet man aus den Messungen von Imes die Werte für $B = h/8\pi^2 J_0$ nach der neuen Numerierung, so ergibt sich bei HCl für die Bande 3,46 μ und die Oberbande 1,76 μ in guter Übereinstimmung 10,50 bzw. 10,49 cm^{-1}, während früher die beiden Werte in nicht erklärbarer Weise voneinander abwichen.

frequenz mit einer räumlichen Rotationsfrequenz und Schwingungsfrequenz veranlaßt. Derselbe Anfangszustand liegt aber bei R_1 (3) vor. Wenn also etwa δ_1 zu klein ist, so wird der in P_1 (5) und R_1 (3) identische Anfangsterm um einen bestimmten Wert zu groß sein; für die Frequenz bedeutet dies, daß beidesmal ein zu großer Wert sich ergibt, das Dublett ist in beiden Fällen dadurch abnorm weit, daß die kurzwelligere Komponente nach kürzeren Wellen gerückt ist. Nun ist es möglich, daß bei hinreichend kleinem δ die Rotationsfrequenz, die zu $(m+1, -{}^1/_2, +\delta)$ gehört, sich von $(m, +{}^1/_2, -\delta)$ so wenig unterscheidet, daß beide Frequenzen bzw. die zugehörigen Schwingungsfrequenzen mit der kritischen Elektronenfrequenz angenähert kommensurabel sind[1]; wir erwarten dann für beide Komponenten des falschen Dubletts eine Verschiebung im entgegengesetzten Sinn, falls die Größe δ für die Störung verantwortlich zu machen ist. Dies entspricht auch den Beobachtungen. Bachem[2] hat in der Cyanbande 3883 u. a. die Störung bei 3872 Å. genau im Magnetfeld beobachtet und findet eine unsymmetrische Verschiebung beider Komponenten, und zwar ist hier gerade die kurzwelligere Komponente weiter verschoben; bei dieser ist also für die Rotationsfrequenz die Konsonanz besser erfüllt. Das hier untersuchte Dublett ist charakterisiert durch die Laufzahl -60 in der Heurlingerschen Numerierung. Das zugeordnete Dublett, das die gleiche Störung zeigen soll, ist dann wieder in der Heurlingerschen Bezeichnungsweise durch die Laufzahl $+59$ gegeben, seine Wellenlänge ist 3808 Å. Wenn unsere Auffassung richtig ist, muß hier die Unsymmetrie in der gleichen Richtung liegen, d. h. der Schwerpunkt muß ebenfalls nach der kurzwelligen Seite verschoben sein. Bachem hat auch diese Linie untersucht und findet das theoretisch geforderte Ergebnis. Quantitativ sind die Verlagerungen allerdings nicht gleich, doch ist darauf deswegen kein Wert zu legen, weil die eine Komponente des Dubletts jedesmal noch überlagert ist. Als weiterer Beleg für unsere Theorie sei angeführt, daß Heurlinger[3] bei einer Reihe von Banden auch die Verlagerung des Dublettschwer-

1) Vgl. M. Born u. W. Pauli, Zeitschr. f. Phys. 10. S. 137. 1922.
2) A. Bachem, Zeitschr. f. Phys. 8. S. 372. 1920.
3) T. Heurlinger, Diss. Lund 1918.

punktes als Kennzeichen der Störung angibt und im positiven und negativen Zweig an entsprechenden Stellen $(+m, -m-1)$ die gleiche Störung feststellt.

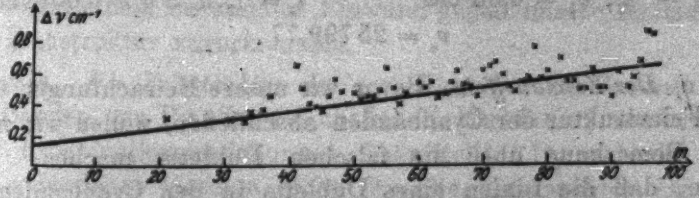
d) *Die Gesetze der Dublettaufspaltung.* Berechnen wir aus (14a, b, c, d) die Dublettaufspaltung, so kommt:

$$R_1(m) - R_2(m-1) = \Delta_R = 4m^*(\delta_1 - \delta_2) + 4\delta_1$$
$$P_1(m) - P_2(m-1) = \Delta_P = 4m^*(\delta_1 - \delta_2) - 4\delta_1$$

Wenn m^* positive und negative Werte durchläuft, lassen sich beide Formeln zusammenfassen in

$$\Delta = 4m^*(\delta_1 - \delta_2) + 4\delta_1 . \tag{15}$$

Durch den negativen Wert von Δ im negativen Zweig kommt das Übergreifen der Komponenten, wie es in der Fig. 1 dargestellt ist, zum Ausdruck. Formel (15) besagt, daß die Dublettaufspaltung *in erster Näherung linear mit der Laufzahl* m^* wächst. Diese Beziehung ist bei den Cyanbanden auch bis zu ziemlich großen Laufzahlen erfüllt. Daß für $m > 70$ Abweichungen sich geltend machen, ist zu erwarten, da wir ja in (8a) eine Entwicklung nach $p - \Psi$ hatten, von der wir nur das erste Glied beibehielten. Weiter sehen wir, daß bei dem gleichen Grade der Annäherung die *Aufspaltung in sämtlichen Teilbanden die gleiche* sein muß. Die Differenz $\delta_1 - \delta_2$ wird zwar ebenfalls bei einer weitergehenden Rechnung von der Oscillationsquantenzahl abhängig sein. Doch enthält diese Abhängigkeit ganz andere Entwicklungskoeffizienten wie B^n, so daß die Änderung von $\delta_1 - \delta_2$ durchaus nicht proportional zu



Die Dubletts in der *A*-Bande 4216, pos. Zweig.

Fig. 2.

der von C_{12} sein muß. Tatsächlich zeigt auch der Vergleich mit der Erfahrung, daß bei Cyan alle Teilbanden nahezu die gleiche Aufspaltung zeigen.[1]) Wir werden dasselbe Ge-

1) T. Heurlinger, Diss. Lund 1918. S. 19. Fig. 3.

setz bei den Hg-Banden später wieder antreffen, müssen aber beachten, daß es eigentlich so formuliert werden muß, daß das Störungsglied mit δ mit der Oscillationsquantenzahl sich nur wenig ändert. Wir bemerken dies, um den Gegensatz zu ε hervorzuheben, das strenge konstant ist, aber mit dem mit n variablen B^n multipliziert ist, so daß die durch ε veranlaßte Aufspaltung in zahlenmäßig bekannter Weise variiert. Als ungefährer Zahlenwert ergibt sich aus der Fig. 2 für die Aufspaltung:

$$\delta_1 \sim 0{,}051 \text{ cm}^{-1} \qquad (\delta_1 - \delta_2) \sim 0{,}0011 \text{ cm}^{-1}.$$

Diese Werte sind zwar sehr ungenau, immerhin ergibt sich daraus, daß $\delta_1 - \delta_2$, wie es die Theorie fordert, klein gegen δ_1 ist.

Fassen wir nunmehr diese Daten mit den früher gefundenen empirischen Konstanten[1]) der violetten Cyanbanden zusammen, so ergibt sich als vollständige Darstellung:

$$\nu = \nu_e + F(m \pm 1) - f(m),$$

wo die Terme die Form (11), (12) haben und nur miteinander kombinieren, wenn im Anfangsterm und Endterm ε das gleiche Vorzeichen hat. Die Zahlenwerte sind:

Im Anfangsterm:	Im Endterm:
$\nu_1^0 = 2143{,}88 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_2^0 = 2055{,}64 \text{ cm}^{-1}$
$\nu_1^0 x_1 = 20{,}25 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_2^0 x_2 = 13{,}75 \text{ cm}^{-1}$
$2B_1^{n_1} = 3{,}918 - 0{,}0443\, n_1 \text{ cm}^{-1}$	$2B_2^{n_2} = 3{,}783 - 0{,}0346\, n_2 \text{ cm}^{-1}$
$\varepsilon_1 = {}^1/_2$, $\delta_1 = 0{,}05 \text{ cm}^{-1}$	$\varepsilon_2 = {}^1/_2$, $\delta_2 = \delta_1 - 0{,}0011 \text{ cm}^{-1}$

$$\nu_e = 25\,799{,}77.$$

e) *Der Zeemaneffekt.* Bevor wir unsere Betrachtungen über die Feinstruktur der Cyanbanden abschließen, wollen wir noch eine Bemerkung über die falschen Dubletts machen. Wir sahen, daß die Linien eines Dubletts in den Cyanbanden zu verschiedenen Gesamtquantenzahlen gehörten, also anscheinend zufällig zusammenliegen. Wie kommt es nun, daß diese Dubletts trotzdem im Magnetfeld den charakteristischen Effekt zeigen, daß sie sich mit wachsender Feldstärke zusammen-

1) In der Anmerkung, Ann. d. Phys. 67. S. 150. 1922 ist für B_2 versehentlich ein falscher Wert eingesetzt worden.

ziehen? Wir können dieses Verhalten wenigstens qualitativ verstehen, wenn wir das Zustandekommen des Dubletts uns vergegenwärtigen. Die Komponenten unserer Dubletts sind dadurch ausgezeichnet, daß sie von Molekülen herrühren, die nahezu gleiche räumliche Rotationsgeschwindigkeit haben, und die sich durch den gegenseitigen Umlaufssinn der Elektronen- und Molekülrotation unterscheiden. Vom mitrotierenden System aus betrachtet, unterscheiden sich die beiden Moleküle nur dadurch, daß Corioliskräfte von verschiedenem Vorzeichen auf die Elektronen wirken. Diese sind letzten Endes die Ursache für das die Aufspaltung darstellende Glied mit δ. Nun ist bekannt, daß ein Magnetfeld ebenfalls Corioliskräfte hervorruft, die die ersteren verstärken oder schwächen. Bei geeigneter Orientierung und Stärke ist also das Magnetfeld imstande, die von der Rotation hervorgerufene Störung der Elektronenbahnen zu kompensieren, die beiden Dublettkomponenten rücken also mit wachsendem Feld zusammen. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß dabei nur diese Störung ausgeglichen werden kann, die Rückwirkung der Elektronenbewegung auf die Rotation, die sich in ε äußert, kann nicht aufgehoben, höchstens ε verändert werden. Unsere Erklärung gibt keinen Aufschluß darüber, warum nicht noch eine weitere Komponente entsteht, die aus einer Verstärkung von Larmorpräzession und Molekülrotation entsteht. Wir vermuten, daß diese Linien durch Auswahlregeln verboten sind. Jedenfalls konnten wir sehen, warum gerade diese falschen Dubletts sich zusammenziehen und damit einem eventuellen Einwand gegen unsere Auffassung der Feinstruktur zuvorkommen.

§ 4. *Die Feinstruktur der sog. Hg-, Zn-, Cd-Banden.* Bei den Banden von Hg, Zn, Cd hat Hr. E. Hulthén[1]) vor kurzem je 2 Kombinationsbeziehungen festgestellt. Da sich die von ihm gefundenen Gesetze nicht für alle untersuchten Banden dieser Substanzen in gleicher Weise formulieren ließen, glaubte er, diese Banden dementsprechend in zwei verschiedene Klassen einteilen zu müssen. Wir werden zunächst zeigen, daß für sämtliche in Frage kommende Banden die gleichen Gesetze gelten, sofern man eine von Hulthén abweichende Anordnung trifft.

1) E. Hulthén, Zeitschr. f. Phys. 11. S. 284. 1922.

In den Tabellen 1—7 schreiben wir für sämtliche Banden, die wir im folgenden behandeln wollen, die Wellenzahlen der ersten Linien auf, um eine bestimmte Numerierung festzulegen.

Tabelle 1.

Hg 4219 (Luft).

m	Q_2 (m)	R_2 (m)	R_1 (m)	P_2 (m)	P_1 (m)	Q_1 (m)
1	23742,9	23756,2	23757,7	—	—	23731,4
2	53,5	71,7	77,9	23715,9	728,8	23730,5
3	67,3	90,5	801,4	708,5	726,1	32,3
4	84,3	812,5	28,1	04,4	26,7	38,5
5	804,6	37,7	58,3	03,4	30,5	47,4

Tabelle 2.

Hg 4017 (Luft).

m	Q_2 (m)	R_2 (m)	R_1 (m)	P_2 (m)	P_1 (m)	Q_1 (m)
1	24946,5	24959,3	24961,2	—	—	24934,2
2	56,0	73,2	80,4	24917,4	24931,4	24932,1
3	67,9	89,6	25002,1	07,5	24926,8	32,1
4	82,1	25008,2	26,1	00,0	24,6	34,2
5	98,6	29,1	52,4	894,8	24,6	38,8

Tabelle 3.

Hg 3728 (Vakuum).

m	Q_2 (m)	R_2 (m)	R_1 (m)	P_2 (m)	P_1 (m)	Q_1 (m)
1	26877,7	26890,1	26892,4	—	—	—
2	86,6	902,5	911,4	—	—	26863,9
3	97,1	16,6	31,7	26838,5	26858,7	62,1
4	909,6	33,4	53,7	29,5	55,3	63,9
5	23,8	51,4	77,4	22,6	54,2	66,6

Tabelle 4.

Cd 4510 (Luft).

m	Q_2 (m)	R_2 (m)	R_1 (m)	P_2 (m)	P_1 (m)	Q_1 (m)
1	—	—	—	—	—	22271,7
2	—	22299,6	22317,6	22251,5	—	22268,4
3	22298,2	310,0	37,7	38,1	—	66,1
4	308,1	21,9	58,8	26,0	22263,9	65,8
5	19,2	34,8	81,1	15,2	62,6	65,7

Tabelle 5.

Cd 4310 (Luft).

m	Q_2 (m)	R_2 (m)	R_1 (m)	P_2 (m)	P_1 (m)	Q_1 (m)
1	—	23291,3	23301,3	—	—	—
2	23290,7	300,3	20,2	23251,4	—	23270,2
3	99,0	10,9	41,1	38,6	23269,0	68,6
4	308,8	23,0	63,0	26,4	66,7	68,6
5	20,2	36,4	86,5	16,0	65,9	70,2

Tabelle 6.

Zn 4326 (Vakuum).

m	Q_2 (m)	R_2 (m)	R_1 (m)	P_2 (m)	P_1 (m)	Q_1 (m)
1	23268,9	23277,3	23289,9	—	—	—
2	77,3	87,5	312,2	23228,9	—	23250,3
3	86,8	98,5	35,8	12,4	23250,3	47,4
4	97,6	310,7	60,5	196,2	46,7	45,2
5	309,6	24,2	86,4	81,3	44,2	44,2

Tabelle 7.

Zn 4270 (Vakuum).

m	Q_2 (m)	R_2 (m)	R_1 (m)	P_2 (m)	P_1 (m)	Q_1 (m)
1	—	23604,9	23617,8	—	—	23583,2
2	23604,9	16,3	42,1	23556,6	23581,8	79,3
3	15,6	29,4	67,9	39,8	78,0	77,2
4	28,6	44,5	95,7	24,9	76,2	77,2
5	48,2	61,2	725,2	12,2	76,2	—

Wie man sich leicht überzeugt, gelten hier die Beziehungen:

$$Q_1(m) - P_2(m) = R_1(m-1) - Q_2(m-1)$$
$$Q_1(m) - P_1(m+1) = R_2(m) - Q_2(m+1).$$

Diese beiden Formeln sind identisch mit den von Hulthén aufgestellten Formeln I, wenn man die von uns benutzte Numerierung wählt. Hulthén mußte bei Cd 4510 und Zn 4270 bei seiner Anordnung noch ein zweites Gleichungspaar aufstellen. Wir haben auch diese beiden Banden so angeordnet, daß die gleichen Gesetze gelten. Wie ebenfalls Hulthén be-

reits gezeigt hat, kann man diesen Kombinationsbeziehungen genügen, wenn man ansetzt[1]):

$$(16)\quad \begin{cases} P_1(m)=\nu'+F_1(m-1)-f_1(m) & R_1(m)=\nu'+F_1(m+1)-f_1(m) \\ P_2(m)=\nu'+F_2(m-1)-f_2(m) & R_2(m)=\nu'+F_2(m+1)-f_2(m) \\ Q_1(m)=\nu'+F_1(m)-f_2(m) & Q_2(m)=\nu'+F_2(m)-f_1(m). \end{cases}$$

Daraus folgt nämlich:

$$(17\,a)\quad Q_1(m)-P_2(m)=R_1(m-1)-Q_2(m-1)=F_1(m)-F_2(m-1)$$
$$(17\,b)\quad Q_1(m)-P_1(m+1)=R_2(m)-Q_2(m+1)=f_1(m+1)-f_2(m)$$

Wir sehen gleichzeitig noch: Wenn bei zwei verschiedenen Banden z. B. Hg 4219 und 4017 die erste Differenz den gleichen Wert hat, so haben beide Banden gleichen Anfangsterm, ist die zweite Differenz bei 2 Banden identisch, so haben beide Banden gleichen Endterm. Letzteres gilt für Hg 4017 und 3728, die beiden Cd- und die beiden Zn-Banden.

Die Gleichungen (17) bieten nun sofort die Möglichkeit die Terme zu isolieren. Wir brauchen bloß zu bilden:

$$(18\,a)\quad R_1(m)-P_1(m)=F_1(m+1)-F_1(m-1)=\Delta F_1(m)$$
$$(18\,b)\quad R_2(m)-P_2(m)=F_2(m+1)-F_2(m-1)=\Delta F_2(m)$$
$$(19\,a)\quad R_1(m-1)-P_1(m+1)=f_1(m+1)-f_1(m-1)=\Delta f_1(m)$$
$$(19\,b)\quad R_2(m-1)-P_2(m+1)=f_2(m+1)-f_2(m-1)=\Delta f_2(m).$$

a) *Die Terme der Hg-Banden.* In der Tabelle 8 stellen wir zunächst für Hg die nach (18) und (19) berechneten Werte zusammen.

Die Tabelle zeigt die sehr gute Übereinstimmung der aus den beiden verschiedenen Banden bestimmten Werte. Wir können daraus aber noch weitere wichtige Schlüsse ziehen. Wäre $F_1(m)$ oder $F_2(m)$ eine quadratische Funktion von m, dann müßten die $\Delta F(m)$ linear mit m sich ändern; bildet man dagegen die Differenzen aufeinanderfolgender Δ-Werte am Anfang und Ende der Tabelle, so sieht man, daß diese Beziehung nicht erfüllt ist. Dies war schließlich auch gar nicht zu erwarten,

1) E. Hulthén schreibt statt $P_1(m): P_2(m+1)$,
statt $Q_1(m): R_2(m)=F_1(m-1)-f_2(m)$.
Dies führt zu keinem Widerspruch, weil er in F_1 und f_1 die Numerierung je um eine Einheit anders gewählt hat.

Tabelle 8.

m	$\Delta F_1(m)$			$\Delta F_2(m)$			$\Delta F_1(m) - \Delta F_2(m-1)$	$F_1(m) - F_2(m-1)$	
	4218	4017	Mittel	Mittel	4017	4218		beob.	ger.
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	49,1	49,0	49,05	55,8	55,8	55,8	—	14,70	14,65
3	75,3	75,3	75,3	82,05	82,1	82,0	19,5	24,43	24,41
4	101,4	101,5	101,45	108,15	108,2	108,1	19,40	34,15	34,18
5	127,8	127,8	127,8	134,2	134,3	134,1	19,65	43,95	43,94
6	153,7	153,8	153,75	160,35	160,4	160,3	19,55	53,78	53,70
7	179,8	180,0	179,9	186,15	186,1	186,2	19,55	63,45	63,47
8	205,8	205,8	205,8	212,0	212,0	212,0	19,65	73,25	73,23
9	231,5	231,5	231,5	237,7	237,7	237,7	19,50	83,05	83,00
10	257,3	257,3	257,3	263,25	263,3	263,2	19,60	92,75	92,76
11	282,8	282,8	282,8	288,65	288,7	288,6	19,55	102,60	102,53
12	308,1	308,2	308,15	314,05	314,1	314,0	19,50	112,35	112,29
13	333,5	333,4	333,45	339,05	339,0	339,1	19,40	122,00	122,06
14	358,6	358,5	358,55	364,0	364,1	363,9	19,50	131,88	131,82
15	383,5	383,4	383,45	388,7	388,5	388,9	19,45	141,58	141,58
16	408,2	408,4	408,3	413,15	413,1	413,2	19,60	151,30	151,35
17	432,8	432,7	432,75	437,45	427,3	437,6	19,60	161,18	161,11
18	457,0	457,0	457,0	461,5	461,5	461,5	19,55	170,93	170,88
19	481,2	481,2	481,2	485,3	485,4	485,2	19,70	180,73	180,64
20	504,9	504,8	504,85	508,75	508,8	508,7	19,55	190,48	190,41
21	528,1	528,5	528,3	532,15	532,0	532,3	19,55	200,18	200,17
22	551,5	551,6	551,55	554,8	554,9	554,7	19,40	209,83	209,93
23	—	574,8	574,8	577,9	577,9	—	20,00	219,73	219,70
24	—	597,4	597,4	600,0	600,0	—	19,5	229,40	229,46
25	—	619,6	619,6	622,0	622,0	—	19,6	239,20	239,23
26	—	641,5	641,5	643,7	643,7	—	19,5	249,00	248,99
27	—	663,1	663,1	664,8	664,8	—	19,4	258,75	258,76
28	—	684,4	684,4	685,9	685,9	—	19,6	268,55	268,52
29	—	—	—	—	—	—	—	278,15	278,29

da wir ja wissen, daß der Rotationsterm einer Bande auch die höheren Potenzen von m enthält. Bilden wir dagegen

$$\Delta F_1(m) - \Delta F_2(m-1),$$

dessen Werte wir in der achten Spalte der Tabelle aufgetragen haben, so sehen wir, daß diese Differenz innerhalb der Meßgenauigkeit konstant ist. Wir schließen daraus, daß $F_1(m)$ und $F_2(m-1)$ identische Glieder höherer als zweiter Ordnung in m enthalten müssen. Dieser Schluß wird noch verstärkt, wenn wir $F_1(m) - F_2(m-1)$ uns nach (17a) berechnen. Auch für diesen Wert ist das aus beiden Banden berechnete Mittel in der Tabelle eingetragen. In der letzten Spalte ist für diese Größe ein Wert aufgetragen, der aus der Formel berechnet ist:

$$F_1(m) - F_2(m-1) = (m - \tfrac{1}{2}) \cdot 9{,}7644. \tag{19}$$

Man sieht die sehr gute Übereinstimmung zwischen dem beobachteten und dem gerechneten Wert und es erhebt sich die Frage, wie Gleichung (19) theoretisch zu deuten ist. Gehen wir auf unsere Termdarstellung (12), so können wir ansetzen:

$$F_1(m) = (m-\varepsilon)^2 B^n - (m-\varepsilon)^4 B u^2 + \ldots + 2\delta(m-\varepsilon),$$
$$F_2(m-1) = (m-1+\varepsilon) B^n - (m-1+\varepsilon)^4 B u^2 + \ldots - 2\delta(m-1+\varepsilon).$$

Wir sehen, daß die höheren Glieder dann streng herausfallen, wenn wir

$$\varepsilon = \tfrac{1}{2}$$

setzen. Wir vermuten also, daß der Ansatz gilt:

$$(20) \quad \begin{cases} F_1(m) = 2\delta m^* + m^{*2} B^n - m^{*4} B u^2 + \ldots \\ F_2(m-1) = -2\delta m^* + m^{*2} B - m^{*4} B u^2, \end{cases}$$

wenn wir für $m - \frac{1}{2}$ wieder die Bezeichnung m^* einführen. In der Tat folgt jetzt daraus auch sofort

$$(19a) \quad F_1(m) - F_2(m-1) = 4\delta m^*,$$

also gerade die Gleichung (19), die wir empirisch gefunden hatten. Es erübrigt sich jezt nur noch zu zeigen, daß auch die für $\Delta F_1(m)$ und $\Delta F_2(m)$ aus dem Ansatz (20) folgenden Werte mit den Zahlenwerten übereinstimmen. Da wir die Reihe bei der vierten Potenz abgebrochen haben, so können wir nicht für beliebig hohe Werte von m Übereinstimmung

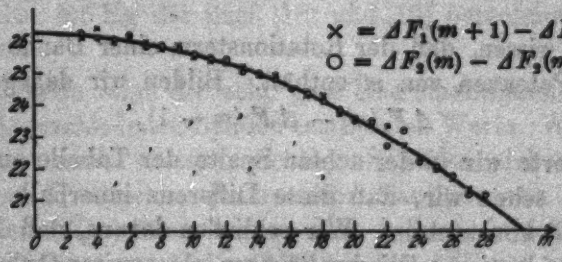


Fig. 3.

erwarten; es ergibt die Rechnung jedoch, daß die Differenzen $\Delta F_1(m+1) - \Delta F_1(m)$ und ebenso $\Delta F_2(m+1) - F_2(m)$ gut durch die aus (20) folgende Formel dargestellt werden. In der Fig. 3 stellt die Kurve die theoretische Formel, die Kreuze und Kreise die Beobachtungswerte dar. Wir können

nun die Zahlenwerte für die Koeffizienten in (20) zu bestimmen suchen. Wir verfahren dabei so, daß wir

$$\Delta F_1(m) + \Delta F_2(m-1)$$

bilden. Der theoretische Ausdruck hat die Form $\alpha m^4 + \beta m^{*3}$, läßt also noch eine verhältnismäßig einfache Ausgleichungsrechnung zu. Mittels der Methode der kleinsten Quadrate fanden wir so:

$$(21) \qquad \begin{cases} \varepsilon = \frac{1}{2}, & B^* = 6{,}5641, \quad \delta = 2{,}4411, \\ & -u^2 B = -2{,}8434 \cdot 10^{-4}, \end{cases}$$

damit ist nach (20) der Anfangsrotationsterm der Hg-Banden 4219 und 4017 vollständig gegeben.

Für die Hg-Bande 3728 gelten genau dieselben Beziehungen wie für die beiden besprochenen Banden. Hulthén hat diese Bande ausgemessen und bis zu $m = 7$ die Wellenzahlen mitgeteilt. Hier liefert das gleiche Rechenverfahren

$$(22) \qquad \varepsilon = \tfrac{1}{2}, \; B^* = 6{,}3103, \; \delta = 2{,}452, \; -u^2 B = -1{,}53 \cdot 10^{-4},$$

dem letzten Werte kommt wegen der geringen Zahl der Beobachtungswerte keine Bedeutung bei. Wichtig ist, das für δ unserer theoretischen Erwartung entsprechend ein von dem früher gefundenen Wert (21) nur wenig verschiedener Wert sich ergibt. Um so auffallender ist, wieder im Einklang mit der Theorie die Änderung des Wertes von B^*. Der größeren Frequenz der Bande 3728 entspricht eine höhere Oszillationsquantenzahl und damit ein kleinerer Wert von B^*.[1])

Wir gehen nun dazu über, den Endterm für unsere Hg-Banden zu bestimmen. Zu dem Zwecke stellen wir in Tabelle 9 die benötigten Zahlenwerte zusammen. Wie bereits bemerkt, haben die Banden 3728 und 4017 gemeinsame Endterme. Die Übereinstimmung in den gemeinsamen Werten ist hier weniger gut wie oben; der Grund hierfür dürfte darin zu suchen sein, daß in der Bande 3728 sehr viele Linien überlagert und deshalb ungenau sind. Zunächst sieht man wieder den ungefähr linearen Gang der $\Delta f(m)$. Diesmal ist aber die Beziehung zwischen den beiden Größen nicht so einfach wie oben, jetzt gilt vielmehr, daß die Differenz zwischen

1) Vgl Ann. d. Phys. 67. S. 127. 1922.

Tabelle 9.

m	$\Delta f_2(m)$		$\Delta f_1(m)$		s	$s - \Delta f_1(m)$
	3728	4017	4017	3728		
1	—	—	—	—	—	—
2	51,6	51,8	34,4	33,7	—	—
3	73,0	73,2	55,9	56,1	62,5	6,6
4	94,0	94,8	77,5	77,5	84,0	6,5
5	116,0	116,2	98,8	98,4	105,5	6,7
6	137,4	137,1	120,3	119,7	126,7	6,4
7	—	158,4	141,4	141,6	147,8	6,4
8	—	179,4	162,4	—	168,9	6,5
9	—	200,2	183,3	—	189,8	6,5
10	—	220,9	203,9	—	210,6	6,7
11	—	241,5	224,6	—	231,2	6,6
12	—	261,6	244,9	—	251,6	6,7
13	—	281,6	265,0	—	271,6	6,6
14	—	301,2	284,8	—	291,4	6,6
15	—	320,9	304,6	—	311,1	6,5
16	—	339,8	323,7	—	330,4	6,7
17	—	358,7	342,7	—	349,3	6,6
18	—	377,1	361,4	—	367,9	6,5
19	—	395,0	379,5	—	386,0	6,5
20	—	412,6	397,5	—	403,8	6,3
21	—	429,7	414,7	—	421,2	6,5
22	—	446,5	431,8	—	438,1	6,3
23	—	462,3	448,0	—	454,4	6,4
24	—	477,7	463,7	—	470,0	6,3
25	—	492,4	478,6	—	485,1	6,5
26	—	506,1	492,8	—	499,3	6,5
27	—	519,1	506,4	—	512,6	6,2

$$s = \tfrac{1}{2}(\Delta f_2(m-1) + \Delta f_1(m)).$$

$\frac{1}{2}(\Delta f_2(m+1) + \Delta f_2(m)) \cong \Delta f_2(m+\frac{1}{2})$ und $\Delta f_1(m+1)$ konstant ist. Das bedeutet, daß wir m um die Größe $\frac{1}{4}$ ändern müssen beim Übergang von einem Term zum anderen, damit die höheren Potenzen wegfallen. Versuchen wir es wieder mit einem Ansatz nach (12), so ist klar, daß jetzt s den Wert $\frac{1}{4}$ bekommen muß. Wir setzen also an:

$$(23)\quad \begin{cases} f_1(m) = +2\delta(m-\frac{1}{4}) + b^n(m-\frac{1}{4})^2 - b\,u^2(m-\frac{1}{4})^4 \\ \qquad\qquad - \gamma(m-\frac{1}{4})^6 + \dots \\ f_2(m) = -2\delta(m+\frac{1}{4}) + b^n(m+\frac{1}{4})^2 - b\,u^2(m+\frac{1}{4})^4 \\ \qquad\qquad - \gamma(m+\frac{1}{4})^6 + \dots \end{cases}$$

Durch diese Gleichungen wird unserer empirischen Feststellung genügt. Die Zahlenrechnung ergibt, daß auch die Werte von $\Delta f_1(m)$ und $\Delta f_2(m)$ sich durch (23) darstellen lassen. Es ist

aber nötig, bei den großen Werten von m auch das angeschriebene Glied 6. Ordnung mit zu benutzen. Aus den Zahlenwerten für $\Delta f_2(m) + \Delta f_1(m+1)$ und $f_1(m+1) - f_2(m)$ sind nach der Methode der kleinsten Quadrate die Werte berechnet:

$$(23a)\quad \begin{cases} \varepsilon = \frac{1}{4}, \quad b'' = 5{,}3864, \quad \delta = 0{,}411, \\ -bu^2 = -3{,}6334 \cdot 10^{-4}, \quad \gamma = -6{,}5505 \cdot 10^{-8}. \end{cases}$$

Ebenso wurde in der Bande 4219 verfahren, die Rechnung ergab dort:

$$(23b)\quad \begin{cases} \varepsilon = \frac{1}{4}, \quad b'' = 4{,}9434, \quad \delta = 0{,}396, \\ -bu^2 = -4{,}2104 \cdot 10^{-4}, \quad \gamma = -2{,}5388 \cdot 10^{-7}. \end{cases}$$

Wir sehen auch hier wieder, daß b'' sich stark ändert, während δ nahezu konstant geblieben ist; da sich δ in diesem Falle nur zusammen mit den Korrekturgliedern bestimmen läßt, kommt hier dem Zahlenwerte eine geringere Genauigkeit zu.

b) *Die Nullinien.* Durch (23) sind nun auch die Endterme für unsere Banden bestimmt. Es bleibt noch die Festlegung der Elektronenfrequenz und insbesondere der Nachweis, daß sämtliche Zweige einer Teilbande von der gleichen Frequenz ausgehen. Wir bestimmen diese zu:

$$\begin{aligned} \nu' &= 24940{,}89 \text{ für } 4017 \text{ Å.}, \\ &= 23737{,}05 \text{ „ } 4218 \text{ Å.}, \\ &= 26873{,}3 \text{ „ } 3728 \text{ Å.} \end{aligned}$$

Für 4219 wollen wir daraus nun rückwärts die ersten Linien der Teilbande berechnen. Es kommt:

$$\begin{aligned} R_1(1) &= 23757{,}55, \quad P_1(2) = 23728{,}76, \\ R_2(1) &= 23756{,}17, \quad P_2(2) = 23715{,}91, \\ Q_1(1) &= 23742{,}91, \quad Q_1(1) = 23731{,}43. \end{aligned}$$

Der Vergleich mit Tabelle 1 zeigt die vollkommene Übereinstimmung. Hier ist besonders bemerkenswert, daß die Linien $R_1(0)$, $R_2(0)$, $P_1(1)$, $P_2(1)$, $Q_1(0)$, $Q_2(0)$ und nur diese nicht vorhanden sind. Dies sind aber gerade sämtliche Linien für die m im Anfangs- oder Endzustand den Wert 0 annimmt. Die Linien $P_2(1)$, sowie $Q_1(1)$ sind in der Tabelle von Hulthén nicht aufgeführt, aber von Liese[1]) im Spektrum festgestellt.

1) E. Liese, Zeitschr. f. wiss. Phot. 11. S. 349. 1913.

Sie gehören zu den Wellenlängen 4214,28 bzw. 4213,83, die Liese in seine Serie nicht einordnen konnte. Was wir also beim Cyanbandenspektrum bloß vermuten konnten, wird hier durch die Beobachtung bestätigt. *Es fehlen alle und nur die Linien, für die* die Quantenzahl m, also *der Gesamtimpuls im Anfangs- oder Endzustand Null ist.* Dasselbe gilt auch für die Teilbande 4017 Å. Bei der Bande 3728 konnten wir das Gesetz nicht nachprüfen, da hier keine Angaben über die Gesamtheit der beobachteten Linien vorliegen.

c) *Die Stellung der Hg-Banden 4219, 4017, 3728 im Bandensystem.* Wir stellten fest, daß je zwei der Hg-Banden gemeinsame Terme haben. Daraus, daß es einmal die Anfangsterme und einmal die Endterme sind, müssen wir schließen, daß alle 3 Teilbanden dem gleichen Bandensystem angehören. Dieser Schluß wird bekräftigt, durch die Gleichheit der Größen ε und δ für alle 3 Banden. Um das System vollkommen zu charakterisieren, müßten wir nun noch die Kernschwingungsfrequenzen kennen. Zu deren genauer Festlegung reicht jedoch die Zahl der Daten nicht aus. Wir können aber trotzdem eine erste vorläufige Darstellung gewinnen. Den Absolutwert der Schwingungsquantenzahl müssen wir dabei willkürlich festsetzen. Wir nehmen an, daß für 4017 diese Quantenzahl im Anfangs- und Endzustand den Wert Null hat und versuchen den folgenden Ansatz:

$$4017: \nu' = \nu_e \qquad = 24940{,}89\,(\text{Luft})\; n_1 = 0,\; n_2 = 0,$$
$$3728: \nu' = \nu_e + n_1\nu_1^0(1 + \alpha_1 n_1) = 26873{,}3\;(\text{Vak.})\; n_1 = 1,\; n_2 = 0,$$
$$4218: \nu' = \nu_e - n_2\nu_2^0(1 - \alpha_2 n_2) = 23737{,}05\,(\text{Luft})\; n_1 = 0,\; n_2 = 1.$$

Der Ansatz $n_1 = 1$ bzw. $n_2 = 1$ für 3728 und 4218 ist nun noch insofern unsicher, als wir nicht wissen, um welchen Betrag sich die Quantenzahlen n_1 und n_2 beim Übergang von einer zur andern Teilbande ändern. Wir haben aber mit Hilfe unserer Formel (12) die Möglichkeit, unsere Annahme nachzuprüfen. Zunächst folgt aus 4017 und 3728 nach Umrechnung auf Vakuum

$$\nu_1^0(1 - \alpha) = 26873{,}3 - 24933{,}4 = 1939{,}9\,.$$

Mit diesem Zahlenwert können wir nun die Größe Bu^2 theoretisch bestimmen, wenn wir auf die Bedeutung von

$u = 2B^0/\nu^0$ zurückgehen. Bilden wir mit dem Werte $B^0 = 6{,}564$ aus (21) und $\nu^0 = 1940$ die Größe B^0u^2, so kommt dafür:

$$B^0u^2 = 3{,}03 \cdot 10^{-4}.$$

Da $\nu_1{}^0$ sicher etwas zu klein angenommen war, weil wir ja das Glied mit α vernachlässigt haben, ergibt sich für B^0u^2 ein etwas zu großer Wert. Der beobachtete Wert ist auch, wie wir aus (21) entnehmen, etwas kleiner, er beträgt:

$$B^0u^2{}_{\text{beob.}} = 2{,}84 \cdot 10^{-4}.$$

Immerhin ist die Übereinstimmung beider Werte so, daß wir dadurch die Quantenzahl $n_1 = 1$ bestätigen können; hätten wir nämlich $1940 = 2\nu_1{}^0$ gesetzt, so hätten wir einen viermal größeren Wert bekommen, was mit der Beobachtung nicht in Einklang wäre.

Ebenso schließen wir, daß in der Bande 4218 sich n_2 um 1 von dem Werte von n_2 in 4017 unterscheidet; hier liefert die Rechnung mit $\nu_2{}^0(1 - \alpha_2) = 1203{,}8$ $b'u^2 = 4{,}31 \cdot 10^{-4}$, während die Beobachtung $3{,}63 \cdot 10^{-4}$ bzw. $4{,}21 \cdot 10^{-4}$ liefert. Auch hier ist die Zahlenübereinstimmung so, daß wir auf $n_2 = 1$ schließen müssen. Den beobachteten Werten kommt natürlich keine große Genauigkeit zu, da ja ihr Zahlenwert von der Zahl der für die Rechnung benutzten Entwicklungsglieder und der Größe von m abhängt.

Fassen wir die Ergebnisse dieser Überlegungen zusammen, so ergibt sich für die Schwingungsterme des Hg-Bandensystems:

(24a) $\dfrac{W_0{}^{n_1}}{h} = (1939{,}9 + \alpha_1) \cdot n_1 (1 - n_1 \alpha_1)$ für den Anfangszust.

(24b) $\dfrac{W_0{}^{n_2}}{h} = (1203{,}8 + \alpha_2) \cdot n_2 (1 - n_2 \alpha_2)$ „ „ Endterm.

Zur Bestimmung der kleinen Größen α wäre noch die Kenntnis einer weiteren Bande des Systems nötig. Da bei Hg die Kanten meist nicht deutlich hervortreten, gelingt es hier schwer, ein „Kanten"gesetz aufzustellen, aus dem wenigstens näherungsweise der Gang entnommen werden könnte. Nimmt man an, daß die von Stark gemessene Bande 3479,9 zu den Quantenzahlen $n_1 = 2$, $n_2 = 0$ gehört, so würde sich ergeben:

$$\frac{W_0{}^n}{h} = n_1 \cdot 1951{,}9\,(1 - n_1 \cdot 12{,}0).$$

Da aber die Zuordnung gerade dieser Bande zu den angenommenen Quantenzahlen willkürlich war, sind die Konstanten

dieser Formel nicht gesichert. Wir wollen noch erwähnen, daß in diesem Falle der von Liese als Vorbande bezeichneten Teilbande bei 3783 Å. die Quantenzahlen $n_1 = 2$, $n_2 = 2$ zuzuteilen wären.

d) *Die Zinkbanden.* Wir gehen nun dazu über, die Zn-Banden zu diskutieren. Wir gehen wieder von (16) aus und bestimmen $\Delta F_1(m)$, $\Delta F_2(m)$, $\Delta f_1(m)$ und $\Delta f_2(m)$. Diesmal gilt von $f(m)$ alles das, was wir bei Hg für $F(m)$ feststellen konnten und umgekehrt. Der Ansatz

$$(25)\quad \begin{cases} F_1(m) = +2A(m-E) + B^n(m-E)^2 - Bu^2(m-E)^4 \dots \\ F_2(m) = -2A(m+E) + B^n(m+E)^2 - Bu^2(m+E)^4 \dots \\ f_1(m) = +2\delta(m-\varepsilon) + b^n(m-\varepsilon)^2 - bu^2(m-\varepsilon)^4 \dots \\ f_2(m) = -2\delta(m+\varepsilon) + b^n(m+\varepsilon)^2 - bu^2(m+\varepsilon)^4 \dots \end{cases}$$

läßt sich wieder durchführen und führt auf folgenden Zahlenwerte:

Für 4326: $E = \frac{1}{4}$, $A = 1{,}71$ $B^n = 7{,}15$
$\varepsilon = \frac{1}{2}$ $\delta = 0{,}0674$ $b^n = 6{,}5435$ $bu^2 = 4{,}65 \cdot 10^{-4}$.

Für 4270 ist der Endterm innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit zahlenmäßig der gleiche, der Anfangsterm ergibt

4270: $E = \frac{1}{4}$ $A = 1{,}87$ $B^n = 7{,}47$.

Wir sehen auch hier wieder die gute Übereinstimmung in den Werten für A bei wechselnden Oscillationsquantenzahlen. Die Werte der Konstanten im Anfangsterm sind hier nicht durch Ausgleichung gewonnen, sondern lediglich aus den ersten Linien der Teilbanden berechnet. Besondere Bedeutung wurde der Bestimmung von ε beigelegt, d. h. es wurde die Linearität der Differenzen $f_2(m-1) - f_1(m)$, sowie die Konstanz der Differenz $\frac{1}{2}(\Delta F_1(m) + \Delta F_1(m+1)) - \Delta F_2(m)$ festgestellt.

e) *Die Cadmiumbanden.* Bei den Cd-Banden wurde ganz ebenso verfahren. Auch hier gestattet der Ansatz (16) zusammen mit (25) eine Darstellung der Frequenzen. Die beiden Banden haben, wie bereits erwähnt, den Endterm gemeinsam, und zwar ist er von derselben Art wie bei Hg. Die Größe ε hat den Wert $^1/_2$. Der Anfangsterm ist hier dadurch ausgezeichnet, daß $\varepsilon = 0$ ist. Als Werte der Konstanten ergibt die Rechnung:

$E = 0$ $A = -0{,}11$ $B^n = 5{,}96$ für 4510
$E = 0$ $A = 0{,}00$ $B^n = 6{,}03$ „ 4310
$\varepsilon = \frac{1}{2}$ $\delta = 0{,}140$ $b^n = 5{,}826$ $u^2 b = 3{,}2 \cdot 10^{-4}$.

Bei dieser Bande ist auffallend, daß trotz des Wertes $E = 0$ wenigstens in der einen Teilbande ein von Null verschiedener Wert von Δ kommt. Dieser Wert ist zwar sehr klein, aber er ist zweifellos reell. Dies ist mit unserer Theorie nicht in Widerspruch, da trotz des verschwindenden Gesamtimpulsmomentes der Elektronen das Emissionselektron einen bestimmten Umlaufsinn haben kann und durch die Rotation verschieden beeinflußt wird. Formal heißt dies, daß wir in (8b) nicht den Mittelwert $\overline{\sum p_\varphi} = \Psi$ in W_e einzusetzen hatten, sondern die Werte $\sum p_\varphi$ selbst und nachher über W_e zu mitteln hatten. Es ist noch weiter zu bemerken, daß hier die Differenz $\Delta F_1(m) - \Delta F_2(m)$, die für $E = 0$ konstant sein müßte, und aus der sich Δ berechnet, einen leichten Gang zeigt und mit wachsendem m abnimmt. Es wäre also denkbar, daß wir für diesen Fall unsere Termdarstellung (12) nicht hätten benutzen dürfen. Bei der Teilbande 4310 ist nicht zu unterscheiden, ob Δ gleich Null ist oder nicht, auch läßt sich hier das Vorhandensein eines Ganges nicht mit Sicherheit feststellen. Wir wollen es dementsprechend unentschieden lassen, ob der Anfangstern der Cd-Banden durch den Term (12) darzustellen ist oder durch eine Formel, die auch auf Präzisionsbewegungen Rücksicht nimmt.[1])

Tabelle 10.

Bande	B^m	u^2B	E	Δ	b^m	u^2b	s	δ	ν'
Hg 4219	6,5641	$2{,}843 \cdot 10^{-4}$	$\frac{1}{2}$	2,4411	4,9434	$4{,}21 \cdot 10^{-4}$	$\frac{1}{2}$	0,396	23 737,05
4017									24 940,89
3728	6,3103	$1{,}53 \cdot 10^{-4}$	$\frac{1}{2}$	2,452	5,3864	$3{,}63 \cdot 10^{-4}$	$\frac{1}{2}$	0,411	26 873,3
Cd 4510	5,96		0	−0,11	5,326	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$	$\frac{1}{2}$	0,140	22 277,6
4310	6,03		0	0,00					23 278,7
Zn 4326	7,15		$\frac{1}{2}$	1,71	6,5435	$4{,}65 \cdot 10^{-4}$	$\frac{1}{2}$	0,067	23 263,7
4270	7,47		$\frac{1}{2}$	1,87	6,54		$\frac{1}{2}$	0,07	23 590,0

In Tab. 10 stellen wir die Konstanten der untersuchten Banden zusammen.

1) Letzteres gilt z. B. für die atmosphärischen Sauerstoffbanden, wo nur bei den sehr genauen Messungen von Meggers aus den Dublettabständen die Abweichung von einem Term der Art (12) feststellbar ist. Wir werden darauf in einer folgenden Mitteilung genauer eingehen.

f) *Die Träger der Bandenspektren.* Für die untersuchten Banden ergibt sich im besonderen, wie bereits Hulthén bemerkte, daß sie nicht auf die Elemente Hg, Cd und Zn zurückzuführen sind. Die gefundenen Werte für B bzw. b lassen zwar keinen unmittelbaren Vergleich zu, da die Elektronenvorgänge, wie wir feststellten, zum Teil verschieden sind. Da aber alle gefundenen Werte für $B = \frac{h}{8\pi^2 J_0}$ zwischen 5 und 7,5 cm^{-1} liegen, so müssen wir daraus schließen, daß alle in Frage kommenden Trägheitsmomente sehr klein sind (ein Drittel des Trägheitsmomentes von Stickstoff!). Es kann sich also nur darum handeln, daß wir eine Verbindung eines sehr leichten Atomes mit Hg, Cd und Zn vor uns haben. Hulthén vermutet, daß es sich dabei um Stickstoffverbindungen handelt. Da aber wohl anzunehmen ist, daß das Trägheitsmoment eines HgN-Moleküls wesentlich größer als das eines N_2-Moleküls ist, so dürfte diese Deutung kaum in Frage kommen. Berücksichtigt man die Größe des Atomvolumens von Hg, Cd und Zn, so wird es wahrscheinlich, daß wir es mit einer Wasserstoffverbindung der betreffenden Elemente zu tun haben. Daß der Kernabstand es hauptsächlich ist, der die Größe des Trägheitsmomentes bedingt, geht wohl auch daraus hervor, daß die Werte des Trägheitsmomentes sich beim Elektronensprung und zum Teil auch mit der Schwingungsquantenzahl stark ändern. Dieser Schluß wird noch verstärkt durch den Umstand, daß für HCl: $B = 10{,}50$, für HBr: $B = 8{,}37$ ist. Für ZnH, CdH, HgH wären also dem ganz anderen Charakter der Verbindung entsprechend etwas unter den Zahlen für HBr liegende Werte zu erwarten, was durchaus den Beobachtungen entspricht.

Fassen wir die Ergebnisse zusammen, so läßt sich sagen, daß innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit bei den Bandensystemen von Hg, Zn und Cd (hier mit Sicherheit nur beim Endterm) und bei den Cyanbanden, die theoretisch abgeleitete Gl. (12) eine Termdarstellung ermöglicht. Bemerkenswert ist, daß der Mittelwert des Elektronenimpulsmomentes sich immer durch einen rationalen Bruch und zwar durch $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ (oder 0?) darstellt. Es drängt sich deshalb die Vermutung auf, daß für diese Größe ähnliche Beziehungen vorliegen wie für die

Rungeschen Nenner im anomalen Zeemaneffekt. Bei der Ähnlichkeit der beiden Probleme ist eine solche Beziehung auch theoretisch nicht auszuschließen.

Als Auswahlregeln haben wir gefunden: Geht die Elektronenbewegung von $+E$ auf $+s$ oder von $-E$ auf $-s$ über, dann springt die Gesamtquantenzahl gleichzeitig von $m+1$ auf m und von $m-1$ auf m. Dagegen geht immer $+E$ in $-s$ über oder $-E$ in $+s$, wenn m sich nicht ändert. Die Vorzeichen sind dabei so gewählt, daß positives Zeichen Gleichsinnigkeit des resultierenden Elektronenimpulsmomentes mit dem Gesamtimpuls bedeutet.

Zusammenfassung.

1. Unter der speziellen Annahme, daß das resultierende Impulsmoment der Elektronenbewegung im Molekül die Richtung des Gesamtimpulsmomentes hat, wird der gegenseitige Einfluß der Rotation und der Elektronenbewegung berechnet und ein Term für die Bandenspektren aufgestellt.

2. Aus dem Korrespondenzprinzip werden Auswahlregeln für die Bandenspektren homöopolarer Moleküle abgeleitet.

3. Es wird gezeigt, daß die Feinstruktur der violetten Cyanbanden, sowie deren Störungen sich durch den abgeleiteten Term darstellen lassen.

4. Es werden die Hg-Banden 4017, 4219, 3728, Cd 4510 und 4310, und Zn 4327 und 4270 durch den abgeleiteten Term dargestellt und Beziehungen zwischen den einzelnen Banden aufgedeckt.

5. Es ergibt sich, daß das Impulsmoment der Elektronenbewegung sich durch rationale Vielfache von $h/2\pi$ darstellt.

6. Als Träger der Spektren werden die Hydride von Hg, Cd und Zn vermutet.

Münster i. W., 5. Dezember 1922.

(Eingegangen 13. Dezember 1922.)

8. *Das Bandenspektrum des Jod;* *von R. Mecke.*

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Neben den bisher meistens allein untersuchten „Kantenspektren" mit deutlichem Aufbau aus Serien, besitzen aus systematischen Gründen, insbesondere auch im Hinblick auf die Verteilung der Bandenspektra innerhalb des Systems der Elemente, die sogenannten „Pseudokantenspektra" besonderes Interesse. Mit diesem Namen soll nicht etwa ein systematischer Unterschied zwischen beiden Arten von Banden behauptet werden. Vielmehr wird durch ihn nur auf eine auffällige und bequeme äußerliche Unterscheidung gewisser kompliziert gebauter Bandenspektra hingewiesen, von denen hier zunächst dasjenige des Jod besprochen werden soll. Jod besitzt, wie alle Halogene, ein typisches Pseudokantenspektrum, das sich aus ungeheuer zahlreichen und unter geeigneten Bedingungen sehr scharfen Einzellinien zusammensetzt. Dies Spektrum kann sowohl in Absorption wie in Emission erhalten werden und gehört, wie man mit Sicherheit behaupten darf, dem nicht ionisierten Jodmolekül an. Besonderes Interesse verdient das Bandenspektrum des Jod auch deshalb, weil gleichzeitig ein innerhalb des Absorptionsbereiches liegendes Resonanzspektrum bekannt ist, das in verschiedener Richtung durch R. W. Wood, Steubing, Franck und Pringsheim untersucht worden ist, um nur die Arbeiten aus neuester Zeit zu nennen.[1]) Für Fragen des Serienaufbaues besonders wertvoll sind die Arbeiten von R. W. Wood über monochromatische Anregung. Sie liefern durch den Nachweis physikalisch zusammenhängender Linien das Mittel, auch in so linienreichen Spektren wie denjenigen des Jod Serien aufzufinden. Ich habe bereits bei früherer Gelegenheit[2]) die Einordnung der Resonanzlinien in Serien

1) Literatur in Kaysers Handbuch 5. S. 563 bis 1908.
2) R. Mecke, Zeitschr. f. Phys. 7. S. 75 bis 85. 1921.

behandelt. Indes fehlte bisher der Nachweis des Zusammenhanges mit dem Absorptionsspektrum.

Dieses ist trotz zahlreicher Arbeiten noch sehr unvollkommen bekannt. Die große Zahl der „Pseudokanten", also der bei großer Auflösung verschwindenden, bei geringer Dispersion dagegen scheinbar deutlichen Kanten und die ungeheure Zahl von dicht beieinander liegenden Linien (im Gelb pro Å.-E. etwa 20 im Mittel) machen eine vollständige Ausmessung mit den bisherigen spektroskopischen Mitteln unmöglich. Hasselberg[1]) hat einen solchen Versuch im Bereiche 5100—6000 gemacht. Allein ganz abgesehen von den Sonnennormalen, die Hasselberg benutzte und die eine Reduktion auf das System der I. A. nicht gestatten, zeigt es sich, worauf übrigens schon Konen vor Jahren hingewiesen hat, daß sich die Messungen Hasselbergs vielfach auf zufällige Häufungen von Linien beziehen, die bei ungenügender Auflösung wie echte Absorptionslinien erscheinen und als Additionsprodukte besonders hervortreten.[2]) Der größere Teil der Zahlen von Hasselberg hat daher keine reale Bedeutung.

Neuerdings hat Kilching[3]) nach Messungen von Vogt[4]) und Hasselberg drei Kantenserien des Jod im Bereiche 5474 bis 6000 neu berechnet und innerhalb seiner Theorie verwendet, ohne daß Einzellinien hätten gemessen werden können.

Da die Liniendichte im Rot geringer ist als im Gelb, Grün und Blau, so ist in der ersten Ordnung eines großen Konkavgitters wenigstens im Rot eine völlige Auflösung möglich. Ich habe mich also darauf beschränken müssen, erstens die Kanten so vollständig wie möglich zu messen — wie weit dies einen Sinn hat, wird sich noch zeigen — und zweitens im Rot mehrere Banden vollständig auszumessen. So ergibt sich die Möglichkeit, einen Vergleich mit dem Resonanzspektrum auszuführen und einen sicheren Einblick in den Bau des Spektrums zu gewinnen.

---

1) B. Hasselberg, Mém. acad. Pétersb. (7) **36**. Nr. 17. 1889.

2) Man vgl. auch das Beispiel bei R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **24**. Taf. 28. 1912.

3) L. Kilching, Ztschr. wiss. Photogr. **15**. S. 293. 1915.

4) K. Vogt, Diss. Freiburg 1914.

Apparate und Messungen.

Neben anderen spektroskopischen Hilfsmitteln wurde erstens ein Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius und zweitens ein großes 6,4 m Gitter in der bekannten Bonner Aufstellung benutzt. In der ersten Ordnung kommen hier auf 1 mm 2 Å.-E. Die zweite Ordnung kann im Rot nicht benutzt werden. Das theoretische Auflösungsvermögen beträgt 110000; praktisch konnte mit den nicht zu vermeidenden hochempfindlichen Platten in der Gegend λ 7000 nur etwa 35000 ausgenutzt werden. Versuche, weiter vorzudringen, sind in Vorbereitung. Ich benutzte frisch sensibilisierte Badeplatten. Als Lichtquelle diente eine kleine Zeisslampe, als Normalen Eisenlinien. Der Joddampf befand sich in evakuierten Glaskugeln. Ein elektrisch geheiztes Sandbad erzielte die im Grün erforderlichen Temperaturen zwischen 70—80° C und im Rot etwa 200°. Eine Reihe von Vorversuchen dienten dazu, die günstigsten Bedingungen zu ermitteln und zugleich die früher behaupteten Änderungen des Spektrums mit der Dampfdichte nachzuprüfen. Es zeigte sich, daß derartige „Verschiebungen" der Kanten nicht existieren. Je nach Dampfdichte und photographischer Schwärzung sind Überlagerungen von Einzellinien möglich, allein eine Lagenveränderung findet nicht statt. So konnten die Kanten innerhalb einiger Hundertstel Å.-E. die Einzellinien auf wenige Tausendstel genau gemessen werden. Durch Mittelbildung über 50 bis 100 gemessene Linien war es möglich, bei der Berechnung der Serienkonstanten den Einfluß einzelner vielleicht noch vorhandener Linienüberlagerungen auszuschalten.

Um Mißverständnisse zu vermeiden soll weiterhin da, wo es sich um Folgen von Kanten bzw. Nullinien handelt, der Zusatz *K. S.* = Kantenserie, bei Linienfolgen entsprechend *L. S.* = Linienserie gemacht werden.

Messungen.

Obwohl das Jodabsorptionsspektrum schon häufig beschrieben worden ist, dürfte es nützlich sein, eine kurze Darstellung seiner Entwicklung vorauszuschicken, die die hier wesentlichen Punkte hervorhebt; ich füge zugleich meine Messungen an.

Dichter Joddampf absorbiert Licht von etwa λ 4800 bis über λ 7000. Im blauen Teil des Spektrums erscheint die Absorption zunächst kontinuierlich, bis sich ungefähr bei λ 5000 die ersten Spuren einer beginnenden Auflösung bemerkbar machen. Bald erkennt man nach Rot abschattierte Banden, zuerst noch undeutlich und verwaschen, später immer schärfer und ausgeprägter, die in ständig wachsenden Abständen gesetzmäßig aufeinander folgen. Gleichzeitig nimmt die Intensität der Kanten zu, um aber von etwa λ 5600 an wieder stark nachzulassen, so daß die letzte dieser aus 45 erkennbaren Banden bestehende Serie (*K. S.*) bei λ 5779 grade noch sichtbar bleibt. Aber bereits bei λ 5432 ist eine neue Kantenserie hinzugekommen, die sich zwischen die erste einschiebt und aus 19 Kanten besteht. Bei λ 5691 taucht eine weitere Serie auf und so lassen sich, immer weiter ins Rote sich erstreckend, im ganzen 10 solcher Kantenserien feststellen, deren Intensität zuerst wächst, um später wieder abzunehmen. Die Serien werden gleichzeitig immer kürzer und die Absorption läßt dann sehr schnell nach. Die letzte noch erkennbare Serie besteht aus nur vier Kanten und reicht bis etwa 7150 an die Grenze des sichtbaren Spektralgebietes heran.

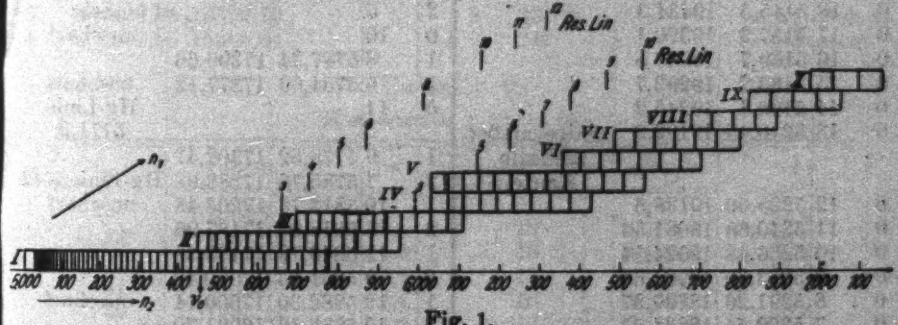


Fig. 1.

In Fig. 1 gibt eine schematische Darstellung des Kantenverlaufes im Absorptionsspektrum die einzelnen Serien übereinander angeordnet. Die folgenden Tabellen 1—11 enthalten die Messungen der 190 Kanten; Wellenlängen und Frequenzen sind hierbei aufs Vakuum[1]) reduziert worden.

1) Nach W. F. Meggers u. C. G. Peters, Bull. Bur. of Standards Nr. 327. 1918.

Tabelle 1.

Bandenkanten.

n_1	n_2	$\lambda_{Vak.}$	$\nu_{Vak.}$	Bemerkungen	n_1	n_2	$\lambda_{Vak.}$	$\nu_{Vak.}$	Bemerkungen
0	∞	4995	20020	Grenze, erste	1	− 3	5452,41	18340,42	
				Andeutung	0	0	5458,24	18320,91	Hg-Linie
				einer Auf-					5462,23
				lösung	1	− 2	5474,60	18266,19	
0	− 33	5029,5	19882,6		0	+ 1	5482,72	18239,13	
0	32	5035,0	19861,0	Die ersten	1	− 1	5498,22	18187,69	
				meßbaren	0	+ 2	5508,10	18155,06	
				Kanten noch	1	0	5522,58	18107,49	
				sehr unscharf	0	+ 3	5534,00	18070,10	
0	31	5039,4	19843,6		1	+ 1	5547,58	18025,86	
0	30	5045,1	19821,2		0	4	5561,00	17982,39	
0	29	5051,2	19797,2		1	2	5573,42	17942,29	
0	28	5057,5	19772,6		0	5	5588,85	17892,76	
0	27	5064,1	19746,8		1	3	5599,95	17857,30	
0	26	5071,2	19719,1		0	6	5617,48	17801,58	
0	25	5078,5	19691,3		1	4	5627,72	17769,19	
0	24	5087,0	19657,8		0	7	5647,10	17708,19	
0	23	5096,5	19621,3		1	5	5655,91	17679,69	
0	22	5104,5	19590,5		0	8	5677,90	17612,13	
0	21	5113,5	19556,1		1	6	5685,35	17589,05	
0	20	5124,0	19515,9		2	4			Beginn der
0	19	5135,2	19473,3	Kanten					III. Serie
				werden	0	9			unscharf
				deutlicher	1	7	5715,89	17495,08	
0	18	5145,5	19434,3		2	5			} Sehr
0	17	5157,2	19390,1		0	10			} unscharf
0	16	5169,7	19343,5		1	8	5747,24	17399,66	
0	15	5183,2	19292,7		2	6	5754,69	17377,12	unscharf
0	14	5196,1	19245,2		0	11			Hg-Linie
0	13	5210,45	19192,2	einigermaßen					5771,2
				scharfe	1	9	5779,52	17302,47	
				Kanten	2	7	5785,70	17283,98	Hg-Linie 5742
0	12	5225,00	19138,6		1	10	5812,78	17203,48	unscharf
0	11	5240,66	19081,56		2	8	5818,03	17187,96	
0	10	5256,48	19024,14		1	11	5846,79	17103,38	
0	9	5273,80	18961,64		2	9	5851,23	17090,42	
0	8	5291,26	18899,27		1	12	5882,30	17000,14	unscharf
0	7	5309,54	18834,01		2	10	5885,19	16991,70	
0	6	5328,50	18767,00		1	13	5918,72	16895,52	
0	5	5348,21	18697,84		2	11	5920,41	16890,76	
0	4	5368,66	18626,63		1	14	5956,10	16789,49	
0	3	5389,87	18553,34		2	12	5956,66	16787,91	
0	− 2	5411,78	18478,21		2	13	5993,61	16684,45	
1	− 4			Erste sichere,	2	14	6032,08	16577,95	} viel Über-
				aber noch	3	12	6032,34	16577,29	} lagerungen
				nicht meßbare	4	10	6034,36	16571,76	? (Kante
				Kante der					scharf)
				II. Serie	3	13	6070,44	16473,25	
0	− 1	5434,72	18400,19		4	11	6071,39	16470,65	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

n_1	n_2	$\lambda_{Vak.}$	$\nu_{Vak.}$	Bemerkungen	n_1	n_2	$\lambda_{Vak.}$	$\nu_{Vak.}$	Bemerkungen
2	+15	6071,85	16469,42		6	+18	6536,09	15299,66	
2	16			sehr unscharf	5	20	6546,28	15275,84	
					4	22			angedeutet
4	12	6109,53	16367,84		6	19	6585,42	15185,04	
3	14	6109,90	16366,86		5	21	6597,01	15158,36	
4	13	6148,79	16263,33	unscharf	6	20	6636,10	15069,09	
3	15	6150,58	16258,60		5	22	6649,52	15038,68	
4	14	6189,13	16157,34		7	19	6675,82	14979,44	
3	16	6192,13	16149,50		6	21	6688,54	14950,94	
4	15	6230,84	16049,20		5	23			angedeutet
3	17	6235,25	16037,84		7	20	6728,14	14862,94	
4	16	6273,68	15939,60		6	22	6742,57	14831,12	
3	18	6279,07	15925,91		7	21	6781,89	14745,14	Bande ausgemessen
5	15			sehr unscharf	6	23	6797,5	14711,2	sehr unscharf
4	17	6317,78	15828,33		8	20			
3	19	6324,81	15810,73		7	22	6837,32	14625,61	Bande ausgemessen
5	16			vorhanden	8	21	6877,36	14540,45	
4	18	6363,20	15715,35		7	23	6894,86	14503,56	
3	20			vorhanden	8	22	6934,16	14421,34	Bande ausgemessen
5	17	6402,03	15619,95						
4	19	6410,00	15600,61		7	24			undeutlich
3	21			vorhanden	9	21	6974,9	14337,1	unscharf
5	18	6448,81	15506,75		8	23	6992,9	14300,2	
4	20	6458,21	15484,16	unscharf	9	22	7033,44	14217,79	
6	17			vorhanden	8	24			Kanten 9; 23
5	19	6496,84	15392,10		9	23			u. 24 noch zu
4	21	6507,85	15366,04		9	24			erkennen

Tabelle 2.

Kantenserie I ($n_1 = 0$).

n_2	ν beob.	$\Delta\nu$	n_2	ν beob.	$\Delta\nu$
—	20020				
		137	− 19	19473,3	42,6
− 33	19882,6	21,6	18	19434,3	39,0
32	19861,0	17,4	17	19390,1	44,2
31	19843,6	22,4	16	19343,5	46,6
30	19821,2	24,0	15	19292,7	50,8
29	19797,2	24,6	14	19245,2	47,5
28	19772,6	25,8	13	19192,2	53,0
27	19746,8	27,7	12	19138,6	53,6
26	19719,1	27,8	11	19081,56	57,0
25	19691,3	33,5	10	19024,14	57,42
24	19657,8	36,5	9	18961,64	63,50
23	19621,3	30,8	8	18899,27	62,37
22	19590,5	34,4	7	18834,01	65,26
21	19556,1	40,2	6	18767,00	67,01
− 20	19515,9		5	18697,84	69,16
			− 4	18626,63	71,21

* Fortsetzung Tabelle 13. | | | | | 73,29*

Tabelle 2 (Fortsetzung).

n_2	ν beob.	ν ber.	beob. − ber.	n_2	ν beob.	ν ber.	beob. − ber.
− 3	18553,34	553,75	− 0,41	+ 5	17892,76	892,78	− 0,02
− 2	18478,21	478,23	− 0,02	6	17801,58	801,30	+ 0,28
− 1	18400,19	400,62	− 0,43	7	17708,19	707,90	+ 0,28
0	18320,91	320,97	− 0,06	8	17612,13	612,63	− 0,50
+ 1	18239,13	239,30	− 0,17	9		515,49	
2	18155,06	155,61	− 0,55	10		416,50	
3	18070,10	069,97	+ 0,13	+11		315,69	
+ 4	17982,39	982,35	+ 0,04				

Tabelle 3.

Kantenserie II ($n_1 = 1$).

n_2	ν beob.	ν ber.	beob. − ber.	n_2	ν beob.	ν ber.	beob. − ber.
− 4		414,06		+ 6	17589,05	588,15	+ 0,90
3	18340,42	340,60	− 0,18	7	17495,08	494,75	+ 0,33
2	18266,19	265,08	+ 1,11	8	17399,66	399,48	+ 0,18
− 1	18187,69	187,47	+ 0,22	9	17302,47	302,34	+ 0,13
0	18107,49	107,82	− 0,33	10	17203,48	203,35	+ 0,13
+ 1	18025,86	026,15	− 0,29	11	17103,38	102,55	+ 0,83
2	17942,29	942,46	− 0,17	12	17000,14	999,93	+ 0,21
3	17857,30	856,82	+ 0,48	13	16895,52	895,53	− 0,01
4	17769,19	769,20	− 0,01	+14	16789,49	789,37	+ 0,12
+5	17679,69	679,63	+ 0,06				

Tabelle 4.

Kantenserie III ($n_1 = 2$).

n_2	ν beob.	ν ber.	beob. − ber.
+ 4		17557,23	
5		467,66	
6	17377,12	376,18	+ 0,94
7	17283,98	282,78	+ 1,2
8	17187,96	187,51	+ 0,95
9	17090,42	090,37	+ 0,05
10	16991,70	991,38	+ 0,32
11	16890,76	890,58	+ 0,18
12	16787,91	787,96	− 0,05
13	16684,45	683,56	+ 0,89
14	16577,95	577,40	+ 0,55
15	16469,42	469,50	− 0,08
+16		16359,87	

Tabelle 5.

Kantenserie IV ($n_1 = 3$).

n_2	ν beob.	ν ber.	beob. – ber.
+ 12	16577,29	16577,21	+ 0,08
13	16473,25	472,81	+ 0,44
14	16366,86	366,65	+ 0,21
15	16258,60	258,75	– 0,15
16	16149,50	149,12	+ 0,38
17	16037,84	037,79	+ 0,05
18	15925,91	924,77	+ 1,14
19	15810,73	810,09	+ 0,64
20		693,76	
+ 21		15575,82	

Tabelle 6.

Kantenserie V ($n_1 = 4$).

n_2	ν beob.	ν ber.	beob. – ber.
+ 10	16571,76	16571,13	+ 0,63
11	16470,65	470,33	+ 0,32
12	16367,84	367,71	+ 0,13
13	16263,33	263,31	+ 0,02
14	16157,34	157,15	+ 0,19
15	16049,20	049,25	– 0,05
16	15939,60	939,62	– 0,02
17	15828,33	829,62	+ 0,04
18	15715,35	715,27	+ 0,08
19	15600,61	600,59	+ 0,02
20	15484,16	484,26	– 0,10
21	15366,04	366,32	– 0,28
+ 22		15246,76	

Tabelle 7.

Kantenserie VI ($n_1 = 5$).

n_2	ν beob.	ν ber.	beob. – ber.
+ 15		15840,98	
16		731,35	
17	15619,95	620,02	– 0,07
18	15506,75	507,00	– 0,25
19	15392,10	392,32	– 0,22
20	15275,84	275,99	– 0,15
21	15158,36	185,05	+ 0,31
22	15038,68	038,49	+ 0,12
+ 23		14817,36	

Tabelle 8.

Kantenserie VII ($n_1 = 6$).

n_2	ν beob.	ν ber.	beob. – ber.
+ 17		15413,01	
18	15299,66	306,00	– 0,34
19	15185,04	185,31	– 0,27
20	15069,09	068,98	+ 0,11
21	14950,94	951,04	– 0,10
22	14831,12	831,48	– 0,36
+ 23	14711,2	710,35	+ 0,8

Tabelle 9.

Kantenserie VIII ($n_1 = 7$).

n_2	ν beob.	ν ber.	beob. – ber.
+ 19	14979,44	14979,55	– 0,11
20	14862,94	863,22	– 0,28
21	14745,14	745,28	– 0,14
22	14625,61	625,72	– 0,11
23	14503,56 ?	504,59	– 1,03
+ 24		14481,89	

Tabelle 10.

Kantenserie IX ($n_1 = 8$).

n_2	ν beob.	ν ber.	beob. – ber.
+ 20		14658,75	
21	14540,45	540,81	– 0,36
22	14421,34	421,25	+ 0,09
23	14300,2	300,12	+ 0,1
+ 24		14177,42	

Tabelle 11.

Kantenserie X ($n_1 = 9$).

n_2	ν beob.	ν ber.	beob. – ber.
+ 21	14337,1	14337,64	– 0,5
22	14217,79	14218,08	– 0,29
23		14096,95	
+ 24		13974,25	

Über die Intensitätsverteilung und Schärfe der Kanten läßt sich ganz allgemein aussagen, daß bis auf wenige, zufällige Ausnahmen sowohl die ersten, als auch die letzten Kanten einer jeden Serie schwach und verwaschen sind, infolgedessen hat hier auch die Meßgenauigkeit nachgelassen; zur Berechnung der Serienkonstanten wurden solche Kanten nicht benutzt. Ferner fallen bei λ 6000 Kanten dreier Serien fast zusammen, so daß die 4. Serie nicht weit genug nach kürzeren Wellenlängen hin verfolgt werden konnte. Nach dem Intensitätsverlauf zu schließen, sollte diese Serie bis etwa λ 5900 sich erstrecken, während die erste Kante erst bei 6033 festzustellen ist (vgl. u.). Die schärfsten Kanten befinden sich im Gebiete λ 6000 bis 6500. Hier haben die Kanten bereits einen solchen Abstand voneinander erreicht, daß Überlagerungen nicht mehr so stark stören. Die Absorption ist noch erheblich und gleichzeitig befindet sich hier etwa das Intensitätsmaximum der Bogenlampe und der photographischen Dicyaninplatte, so daß dieser Spektralbezirk besonders kräftige, kontrastreiche Aufnahmen gibt.

Während nun die Einordnung der Kanten in die oben erwähnten Serien (*K. S.*), die ich auf Grund des Serienschemas der Fig. 1 „Längsserien" nenne, die nächstliegende ist, liefern die sogenannten „Querserien" den Zusammenhang der Kantenserien unter sich. Zur Seriendarstellung wähle ich die stets sich in erster Annäherung als brauchbar erweisende Deslandressche Formel

$$\nu\,(n_1\,n_2) = \nu_0 + (a\,n_2 + b\,n_2^2 \ldots) - (a'\,n_1 + b'\,n_1^2 \ldots)$$

Jeder einzelnen Kante sind *zwei* ganzzahlige Laufzahlen zugeordnet; je nach dem Zuordnungsprinzip geben die n_2 (n_1 = konst.) die Glieder der Längsserien, n_1 die Glieder der Querserien (n_2 = konst.) an. Da Produkte ($n_1 \cdot n_2$) nicht auftreten, so müssen sich eine Reihe von konstanten Schwingungsdifferenzen auffinden lassen, die keinen systematischen Gang zeigen dürfen. Dies ist nun in der Tat beim Jodspektrum der Fall, wie Tab. 13 für die Längsdifferenzen (n_1 = konst.) und Tab. 12 für die Querdifferenzen (n_2 = konst.) zeigt.

Zunächst liegen bei dem empirischen Charakter der Formel noch keine Gründe für eine besondere Zählungsweise vor; ich wählte für ν_0 die Kante 5458,24, die beim Resonanzspektrum eine Rolle spielt, und zähle positive Laufzahlen

Tabelle 12.

Querdifferenzen.

n_2	I–II	II – III	III – IV	IV–V	V–VI	VI – VII	VII – VIII	VIII – IX	IX–X
– 3	212,92								
– 2	213,01								
– 1	212,50								
0	213,42								
	213,0	211,9	210,7	209,5	208,5	207,0	205,5	204,3	203,1
+ 1	213,27						(Resonanzspektrum)		
2	212,75								
3	212,80								
4	213,20								
5	213,07								
6	212,53	211,93							
7	213,11	211,10							
8	213,47	211,70							
9		212,05							
10		211,78							
11		212,68							
12		212,23	210,62	209,45					
13		211,07	211,20	209,92					
14		211,54	211,09	209,52					
15			210,82	209,40					
16				209,90					
17				209,51	208,38				
18				210,56	208,60	207,09			
19				210,12	208,51	207,06	205,60		
20					208,32	206,75	206,15		
21					207,68	207,42	205,80	204,62	203,4
22							205,51	204,27	203,5
23								203,4	
Mittel	213,00 ±0,09	211,80 ±0,17	210,93 ±0,13	209,60 ±0,10	208,30 ±0,16	207,08 ±0,13	205,77 ±0,14	204,14 ±0,4	203,45 ±0,1
Ber.	213,17	211,97	210,75	209,52	208,28	207,03	205,77	204,48	203,19
Δ	– 0,17	– 0,17	+ 0,18	+ 0,08	+ 0,02	+ 0,05	0,0	– 0,34	+ 0,26

$$\Delta\nu\,(\text{Absorption}) = 213{,}17 - 1{,}198\,n_1 - 0{,}0062\,n_1^2 \pm 0{,}17$$
$$\Delta\nu\,(\text{Resonanz}) = 213{,}08 - 1{,}190\,n_1 - 0{,}0062\,n_1^2$$

nach längeren Wellenlängen hin. Für die Abstände aufeinanderfolgender Kanten in den Längsserien gibt sich dann die Formel

$$\Delta\nu_2 = 81{,}67 + 2{,}014\,n_2 - 0{,}01\,n_2^2$$

und für die Querserien die Formel

$$\Delta\nu_1 = 213{,}17 - 1{,}198\,n_1 - 0{,}0062\,n_1^2.$$

Tabelle 18. Längsdifferenzen.

n_2	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	Mittel	$\Delta\nu$ ber.	ber. − beob.
− 3	75,13	74,23									74,68	75,54	+ 0,86
− 2	78,02	78,50									78,26	77,60	− 0,66
− 1	79,28	80,21									79,75	79,65	− 0,10
0	81,78	81,62									81,70	81,67	− 0,03
+ 1	84,07	83,57									83,82	83,68	− 0,14
2	84,96	85,00									84,98	85,66	+ 0,68
3	87,75	88,12									87,93	87,62	− 0,31
4	89,69	89,50									89,60	89,57	− 0,03
5	91,18	91,65									91,42	91,49	+ 0,06
6	93,39	93,97	93,14								93,47	93,40	− 0,07
7	96,06	95,42	96,02								95,83	95,28	− 0,55
8		97,19	97,54								97,36	97,14	− 0,22
9		98,99	98,72								98,86	98,99	+ 0,13
10		100,10	101,00		101,13						100,74	100,81	+ 0,07
11		103,24	102,79		102,81						102,95	102,62	− 0,33
12		104,62	103,47	104,04	104,51						104,16	104,40	+ 0,24
13		106,03	106,50	106,39	105,99						106,23	106,16	− 0,07
14			108,53	108,26	108,14						108,31	107,91	− 0,40
15				109,10	109,60						109,35	109,63	+ 0,28
16				111,66	111,27						111,47	111,34	− 0,13
17				112,93	112,98	113,21					112,71	113,02	+ 0,31
18				115,18	114,74	114,65	114,62				114,80	114,68	− 0,12
19					116,45	116,26	115,95	116,49			116,29	116,33	+ 0,04
20					118,12	117,48	118,15	117,80			117,89	117,95	+ 0,06
21					119,81	119,68	119,82	119,53	119,11	119,3	119,54	119,55	+ 0,01
22								122,05	121,2		121,63	121,14	− 0,49
23													

Die allgemeine Serienformel[1]) (*K. S.*), die nun *sämtliche* Kanten umfaßt, lautet dann

$$\nu\,(n_1;\,n_2) = 18320{,}97 - 218{,}76\,n_1 + 0{,}596\,n_1^2 + 0{,}0021\,n_1^3 - 80{,}66\,n_2 - 1{,}012\,n_2^2 + 0{,}0033\,n_2^3\,.$$

Sie stellt die Lage der Kanten, die zur Ausgleichung benutzt worden sind, d. h. oberhalb 5400 Å.-E. befriedigend dar. Für die 30 noch gemessenen Kanten unterhalb 5400 ergeben sich, wie zu erwarten, systematische Abweichungen, im Sinne einer allmählichen Abnahme des kubischen Gliedes von n_2^3 mit den Wellenlängen. Die errechnete Kantengrenze der ersten Serie wird dadurch nach kürzeren Wellenlängen verschoben und ist wenig unterhalb von 5000 zu suchen (vgl. Fig. 1). Daß die getroffenen Serieneinteilung der Kanten nun keine willkürliche, sondern eine physikalisch begründete ist, wird das Resonanzspektrum zeigen. Bevor ich jedoch auf dasselbe und seine Beziehungen zum Absorptionsspektrum näher eingehe, seien noch die Ausmessungen der Linien verschiedener Bandenköpfe (*L S.*) mitgeteilt.

Für die Ausmessung wählte ich aus: die beiden Banden der neunten Längsserie (*K. S.* $n_1 = 8$) 6877,36 ($n_2 = 21$) und 6934,16 ($n_2 = 22$) und die beiden entsprechenden Kanten der 8. Serie (K. *S.* $n_1 = 7$) 6781,89 ($n_2 = 21$) und 6837,32 ($n_2 = 22$). Es hätten zwar in dieser Gegend noch einige weitere Banden teilweise ausgemessen werden können. Stichproben zeigten indes einen ganz analogen Aufbau der *L. S.* Die folgenden Tabellen (14—17) geben die Meßresultate für die vier Bandenköpfe (*L. S.*) in Wellenlängen und Schwingungszahlen. Die in den Tabellen fehlenden Linien sind sämtlich durch überlagerte Eisenlinien nicht meßbar, jedoch sind sie sicher vorhanden; überhaupt konnte in keiner der untersuchten Banden innerhalb des aufgelösten Gebietes, welches etwa 2 Å.-E. von der Kante entfernt begann, ein Anzeichen dafür entdeckt werden, daß eine Linie fehlte. Neben diesen vier Serien (*L. S.*) wurden im Gebiete λ 5462 noch zwei weitere aufgefunden, von denen die eine der Kante 5458,24 angehört. Sie sollen jedoch erst bei der Besprechung des Resonanzspektrums näher

1) Die Deslandressche Formel wurde bis zum kubischen Gliede n^3 erweitert.

Tabelle 14.

Kante 6781,89 ($n_1 = 7$; $n_2 = 21$).

m	$\lambda_{vak.}$	$\nu_{vak.}$	$\Delta\nu$	Bemerkungen
0	6781,89	14745,14		scharf
			5,27	
30	6784,499	14739,48	0,39	
31	84,716	739,01	0,47	
32	84,933	738,54	0,47	
33	85,147	738,07	0,47	
34	85,335	737,66	0,41	
35	85,594	737,10	0,56	
36	85,833	736,58	0,52	
37	86,094	736,02	0,56	
38	86,326	735,54	0,48	
39	—	—		
40	86,875	734,32	1,22	2 Fe-Linien
41	—	—		
42	87,421	733,13	1,19	
43	87,733	732,47	0,66	
44	88,015	731,85	0,62	
45	88,292	731,25	0,60	
46	88,579	730,63	0,62	
47	88,891	729,95	0,68	doppelt
48	89,271	729,13	0,82	sehr breit
49	89,598	728,42	0,71	
50	89,956	727,64	0,78	
51	90,276	726,95	0,69	breit
52	90,662	726,11	0,84	
53	—	—		Fe-Linie
54	91,409	724,49	1,62	
55	91,784	723,67	0,82	
56	92,174	722,83	0,84	
57	92,563	721,98	0,85	
58	92,963	721,12	0,86	
59	93,401	720,17	0,95	
60	93,804	719,30	0,87	
61	94,237	718,36	0,94	
62	94,679	717,41	0,95	
63	95,122	716,45	0,96	
64	95,569	715,48	0,97	
65	96,012	714,52	0,96	
66	96,490	713,48	1,04	
67	96,945	712,50	0,98	
68	97,494	711,33	1,17	Kante 6797,5
69	97,953	710,31	1,02	
70	98,148	710,24	1,07	
71	98,943	708,17	1,07	
72	99,461	707,05	1,12	
73	99,987	705,91	1,14	breit

Tabelle 14 (Fortsetzung).

m	$\lambda_{vak.}$	$\nu_{vak.}$	$\Delta\nu$	Bemerkungen
74	6800	—		Fe-Linie
75	01,061	14703,59	2,32	
76	01,579	702,47	1,12	
77	02,129	701,28	1,19	überlagert
78	02,630	699,98	1,30	
79	03,274	698,80	1,18	breit
80	03,845	697,57	1,23	
81	04,428	696,31	1,26	

Tabelle 15.

Kante 6877,36 ($n_1 = 8$; $n_2 = 21$).

m	$\lambda_{vak.}$	$\nu_{vak.}$	$\Delta\nu$	Bemerkungen
0	6877,36	14540,45		
			4,26	Linien meistens überlagert vgl. Tab. 16
27	6879,380	14536,19		
28	79,588	535,75	0,44	
29	79,789	535,32	0,43	
30	—	—		$m = 110$*
31	80,135	534,59	0,73	
32	80,343	534,15	0,44	
33	80,579	533,65	0,50	
34	—	—		$m = 111$
35	81,034	532,69	0,96	
36	81,281	532,17	0,52	
37	—	—		$m = 112$
38	81,792	531,09	1,08	
39	82,051	530,54	0,55	
40	—	—		$m = 113$
41	82,590	529,41	1,13	
42	82,881	528,80	0,61	
43	—	—		$m = 114$
44	83,494	527,50	1,30	
45	83,782	526,90	0,60	
46	—	—		$m = 115$
47	84,454	525,48	1,42	
48	—	—		$m = 116$
49	85,098	524,12	1,36	
50	85,458	523,36	0,76	
51	—	—		$m = 117$
52	86,164	521,87	1,49	
53	86,558	521,04	0,83	
54	86,932	520,25	0,79	$m = 118$
55	87,312	519,45	0,80	

* Liniennummer der Tab. 16 (Überlagerungen).

Tabelle 15 (Fortsetzung).

m	$\lambda_{vak.}$	$\nu_{vak.}$	$\Delta\nu$	Bemerkungen
56	6887,112	14518,54	0,91	$m = 119$
57	88,112	517,76	0,78	
58	—	—		$m = 120$
59	88,933	516,04	1,72	
60	(89,635)	—		$m = 121$
61	—	—	3,71	
62	—	—		$m = 122$
63	90,690	512,33		
64	—	—		$m = 123$
65	91,625	510,36	1,97	
66	—	—		$m = 124$
67	92,578	508,36	2,00	
68	—	—		$m = 125$
69	93,564	506,28	2,08	
70	—	—		$m = 126$
71	94,517	504,27	2,01	
72	—	—		Kante 6894, 86
73	—	—		

Tabelle 16.

Kante 6837,32 ($n_1 = 7$; $n_2 = 22$).

m	$\lambda_{vak.}$	$\nu_{vak.}$	$\Delta\nu$	Bemerkungen
0	6837,32	14625,61		unscharf
—	—	—	7,29	
34	40,723	618,32		
35	40,967	617,81	0,51	
36	41,222	617,26	0,55	
37	41,469	616,74	0,52	
38	41,720	616,20	0,54	
39	41,987	615,63	0,57	
40	42,248	615,07	0,56	
41	42,409	614,51	0,56	
42	—	—		undeutlich
43	43,137	613,17	1,34	
44	43,414	612,58	0,59	
45	43,698	611,97	0,61	
46	43,989	611,35	0,62	
47	44,340	610,60	0,75	
48	44,653	609,93	0,67	
49	44,981	609,23	0,70	
50	45,346	608,45	0,78	breit
51	45,664	607,77	0,68	
52	46,051	606,95	0,82	
53	46,422	606,16	0,79	
54	—	—		
55	—	—	3,24	Fe-Linien
56	—	—		

Tabelle 16 (Fortsetzung).

m	$\lambda_{vak.}$	$\nu_{vak.}$	$\Delta\nu$	Bemerkungen
57	6847,947	14602,92		
58	48,352	602,05	0,87	
59	48,751	601,20	0,85	
60	49,186	600,27	0,93	
61	49,616	599,36	0,91	
62	50,030	598,48	0,88	
63	—	—		Fe-Linie
64	50,927	596,57	1,91	
65	51,369	595,62	0,95	
66	51,816	594,67	0,95	Fe-Linie
67	52,322	593,59	1,08	
68	52,812	592,55	1,04	
69	53,304	591,50	1,05	
70	53,798	590,45	1,05	
71	—	—		
72	—	—	4,30	Fe-Linie
73	—	—		
74	55,817	586,15		
75	56,378	584,96	1,19	
76	56,913	583,82	1,14	
77	57,455	582,66	1,16	
78	58,014	581,48	1,18	
79	58,607	580,21	1,27	
80	59,158	579,04	1,17	sehr breit
81	59,757	577,77	1,27	
82	60,306	576,60	1,17	
83	60,960	575,21	1,39	sehr breit
84	61,547	573,96	1,25	
85	62,156	572,67	1,29	
86	62,735	571,44	1,23	Linien von hier
87	63,357	570,12	1,32	ab sehr scharf
88	64,005	568,74	1,38	
89	64,673	567,32	1,42	
90	65,322	565,95	1,37	
91	65,971	564,57	1,38	
92	66,640	563,15	1,42	
93	67,307	561,74	1,41	
94	67,960	560,38	1,36	
95	68,580	558,83	1,55	breit
96	69,370	557,37	1,46	
97	70,080	555,87	1,50	
98	70,785	554,37	1,50	
99	71,520	552,81	1,56	
100	72,242	551,28	1,53	
101	72,966	549,75	1,53	
102	73,693	548,21	1,54	
103	74,468	546,57	1,54	
104	75,231	544,96	1,61	
105	—	—		Fe-Linie
106	—	—		

Tabelle 16 (Fortsetzung).

m	$\lambda_{vak.}$	$\nu_{vak.}$	$\Delta\nu$	Bemerkungen
107	—	—	8,31	Kante 6877,36 deshalb Linien meistens überlagert
108	—	—		
109	6879,163	14536,65		
110	79,953	534,98	1,67	
111	80,791	533,20	1,78	
112	81,565	531,57	1,63	
113	82,357	529,90	1,67	
114	83,209	528,10	1,80	
115	84,118	526,18	1,92	
116	—	—		sehr breit
117	85,808	522,62	3,56	
118	86,577	520,79	1,83	breit
119	87,564	518,92	1,87	
120	88,470	517,00	1,92	
121	89,343	515,15	1,85	
122	90,254	513,25	1,90	
123	91,165	511,33	1,92	
124	92,082	509,40	1,93	
125	93,041	507,38	2,02	
126	93,943	505,48	1,90	breit
127	—	—		Kante 6894,86
128	—	—		

Tabelle 17.

Kante 6934,16 ($n_1 = 8$; $n_2 = 22$).

m	$\lambda_{vak.}$	$\nu_{vak.}$	$\Delta\nu$	Bemerkungen
0	6934,160	14421,34		
	—	—	6,08	
31	6937,095	14415,26		
32	37,316	414,80	0,46	
33	37,542	414,33	0,47	doppelt
34	37,763	413,87	0,46	
35	38,008	413,36	0,51	
36	38,235	412,89	0,47	
37	38,482	412,37	0,52	breit
38	38,761	411,79	0,58	
39	39,019	411,26	0,53	
40	39,303	410,67	0,59	breit
41	—	—		
42	—	—	1,69	2 Fe-Linien
43	40,115	408,98		
44	40,443	408,30	0,68	
45	40,761	407,64	0,66	breit
46	41,054	407,03	0,61	
47	41,374	406,37	0,66	

Tabelle 17 (Fortsetzung).

m	$\lambda_{vak.}$	$\nu_{vak.}$	$\Delta\nu$	Bemerkungen
48	6941,728	14405,63	0,74	doppelt
49	42,054	404,95	0,68	
50	42,390	404,25	0,70	unscharf
51	42,758	403,49	0,76	
52	43,116	402,75	0,74	
53	43,494	401,97	0,78	
54	43,881	401,17	0,80	
55	44,251	400,40	0,77	
56	—	—		Fe-Linie
57	45,058	398,73	1,67	
58	45,449	397,92	0,81	
59	45,880	397,03	0,89	
60	46,281	396,19	0,84	
61	46,779	395,16	1,03	breit
62	47,181	394,33	0,83	
63	47,628	393,41	0,92	
64	48,059	392,51	0,90	doppelt
65	48,525	391,55	0,96	
66	49,019	390,52	1,03	
67	49,502	389,52	1,00	
68	49,960	388,57	0,95	
69	50,454	387,55	1,02	
70	50,970	386,48	1,07	
71	51,480	385,42	1,06	
72	51,992	384,36	1,06	
73	—	—		
74	—	—	3,22	breite Fe-Linie
75	53,550	381,14		
76	54,100	380,00	1,14	unscharf
77	54,720	378,72	1,28	
78	—	—		Fe-Linie
79	55,817	376,45	2,27	
80	56,422	375,20	1,25	
81	57,018	373,97	1,23	
82	57,535	372,90	1,07	
83	58,209	371,51	1,39	
84	58,829	370,24	1,27	
85	59,447	368,96	1,28	
86	60,060	367,70	1,26	
87	60,722	366,33	1,37	doppelt
88	61,310	365,12	1,21	
89	61,998	363,70	1,42	
90	62,609	362,44	1,26	
91	63,316	360,98	1,46	
92	63,994	359,58	1,40	
93	64,692	358,14	1,44	unscharf
94	65,352	556,78	1,36	
95	66,126	355,19	1,59	
96	66,797	353,80	1,38	
97	67,517	352,32	1,48	

Tabelle 17 (Fortsetzung).

m	$\lambda_{vak.}$	$\nu_{vak.}$	$\Delta\nu$	Bemerkungen
98	6968,171	14350,97	1,35	
99	68,946	349,38	1,59	
100	69,656	347,91	1,47	überlagert
101	70,409	346,36	1,55	
102	71,146	344,84	1,52	
103	71,988	343,11	1,73	
104	—	—		
105	—	—	6,31	Kante 6974,9
106	—	—		
107	75,060	336,80		
108	75,885	335,10	1,70	
109	76,736	333,36	1,74	
110	77,476	331,83	1,53	
111	78,327	330,08	1,75	
112	79,105	328,49	1,59	
113	79,864	326,93	1,56	
114	—	—		
115	—	—		unscharf
116	—	—	11,01	
117	—	—		
118	—	—		Fe-Linie
119	85,232	315,92		
120	86,111	314,12	1,80	
121	87,003	312,29	1,83	
122	87,940	310,37	1,92	
123	88,824	308,56	1,81	
124	89,754	306,65	1,91	
125	90,732	304,65	2,00	
126	91,690	302,69	1,96	breit
127	—	—		Kante 6992,9
128	93,546	298,70	3,99	
129	94,478	296,80	1,90	
130	95,525	294,86	1,94	
131	96,456	292,95	1,91	

erörtert werden. Als Serienformel der *L. S.* wählte ich wieder die übliche Deslandressche mit zwei Konstanten

$$\nu = \nu(n_1;\ n_2) - b\,m^2,$$

wo die Zählung diesmal von der Kante aus zu erfolgen hat. Für $2b$ ergibt sich in allen Banden ziemlich übereinstimmend aus den ersten 50 gemessenen Linien der Wert 0,0161, aus den folgenden 50 Linien aber der Wert 0,0176, so daß b nicht genau konstant ist, sondern mit wachsender Laufzahl steigt; es erübrigt sich auch hier, die Formel durch ein weiteres Glied zu ergänzen. Zwischen der Kante und der erstgemessenen

Linie dürften somit noch etwa 30 Linien liegen, da aber die durch Extrapolation der Serienformel (*L. S.*) gewonnenen Werte erfahrungsgemäß unsicher sind, so kann die absolute Zählweise immerhin um einige Einheiten falsch sein. Die relative, d. h. die Zuordnung der entsprechenden Linien in den vier Banden zu derselben Quantenzahl, dürfte jedoch ziemlich sicher sein, denn hier war noch ein anderes Zuordnungskriterium anwendbar. Bildet man nämlich die Querdifferenzen und Längsdifferenzen nicht wie oben nur für die Kanten allein, sondern auch für jede Einzellinie in den entsprechenden vier Banden, so ergeben sich stets gekrümmte Kurven, die eine deutliche, wenn auch sehr geringe Abhängigkeit der b von den Quantenzahlen n_1 und n_2 der *K. S.* zeigen. Innerhalb der hier relativ sehr großen Meßgenauigkeit gilt aber

$$\nu(n_1; n_2) - \nu(n_1; n_2+1) = \nu(n_1+1; n_2) - \nu(n_1+1, n_2+1)$$
$$(n_1 = 7,\ n_2 = 21)$$

und

$$b(\text{VIII}; 22) - b(\text{IX}, 22) = b(\text{VIII}; 21) - b(\text{IX}, 21) \sim 0{,}00011$$
(Querdifferenzen)

$$b(\text{IX}; 21) - b(\text{IX}, 22) = b(\text{VIII}; 21) - b(\text{VIII}, 22) \sim 0{,}00015$$
(Längsdifferenzen)

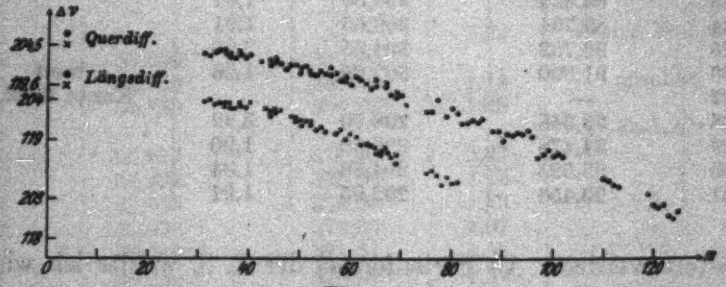


Fig. 2.

Die Ähnlichkeit der erhaltenen Kurven (Fig. 2) spricht für die relative Richtigkeit der gewählten Zählungsweise und zeigt außerdem noch genauer als die Kantenmessungen es ermöglichen, die völlige Unabhängigkeit der Quer- und Längsdifferenzen von einander.

Bemerkenswert ist es nun, daß in jeder Bande stets nur *eine* Serie anzutreffen ist; in *keiner* der untersuchten Banden finden sich Anzeichen dafür, daß von der Kante etwa noch

eine zweite Serie ausgeht. Von den Kanten scheinen demnach nur „Q"-Serien[1]) auszugehen; die Deslandressche Zählung, beginnend mit der Kante, wäre in diesem Falle, wo die Nullinie in die Kante zu liegen käme, somit gerechtfertigt. Ob neben diesem „Q"-Zweig auch noch die „P"- und „R"-Zweige existieren, besonders in dem nicht untersuchten grünen Absorptionsbereiche, läßt sich vorläufig nicht entscheiden. Es könnte sein, daß sie bedeutend lichtschwächer wären als der „Q"-Zweig und infolge eines kleinen quadratischen Gliedes keine meßbaren Kanten bilden.

Das Resonansspektrum des Jod.

Ich wende mich nun zur Besprechung des Resonanzspektrums und seiner Beziehung zum Absorptionsspektrum. Die Resonanzemission des Jod, d. h. die durch monochromatische Erregung erzeugte Fluoreszenzstrahlung, ist bekanntlich ein voll ausgebildetes Serienspektrum vom Bandentypus. Eine ganze Anzahl von Linien, von denen *eine* stets mit der erregenden Linie zusammenfällt, folgen in nahezu konstanten Abständen von etwa 70 Å.-E. aufeinander. Bei der von R. W. Wood verwendeten Quecksilberdampflampe mit sehr breiten Spektrallinien, von denen drei in den Absorptionsbereich des Joddampfes fallen, sind es Gruppen von 6—10 Linien, die sich aber alle in Serien einordnen lassen; bei der Verwendung von weißen Licht zur Erregung haben wir wieder ein Kantenspektrum mit schwer auflösbaren Banden. Der Serienaufbau scheint zunächst gänzlich verschieden zu sein vom Absorptionsspektrum. So folgt z. B. bei der grünen Quecksilberlinie λ 5462,22, welche in die Absorptionskante 5458 fällt, die intensivste Serie dem Gesetz

$$\nu = 18307{,}5 - 213{,}67\, n_1 + 0{,}592\, n_1^2 + 0{,}0021\, n_1^3.$$

Die gelbe Quecksilberlinie 5771,2, die von den in Betracht kommenden Bandenkanten λ 5747,2 und λ 5734,7 ziemlich weit entfernt liegt, erregt u. a. eine Serie mit der Formel

$$\nu = 17327{,}4 - 212{,}82\, n_1 + 0{,}592\, n_1^2 + 0{,}0021\, n_1^3.$$

Ein Vergleich mit dem Absorptionsspektrum zeigt aber jetzt, daß *ohne Ausnahme bei der Fluoreszenz Linien der Querserien*

1) Vgl. Heurlinger, Diss. Lund 1918; A. Sommerfeld, Atombau, Spektrallinien 3. Aufl. 1922. S. 526ff.

emittiert werden. In Tab. 12 sind die Abstände der stärksten Resonanzlinien der grünen Quecksilberlinie eingetragen; die Übereinstimmung mit den Querdifferenzen des Absorptionsspektrums und mit der Serienformel dürfte innerhalb der Meßgenauigkeit vollkommen sein.[1]) Die Resonanzlinien lassen sich aber noch bis zu viel höheren Laufzahlen verfolgen als in Absorption (bei der grünen Quecksilberlinie z. B. bis zum 28. Glied); dazu treten jedesmal noch kurzwelligere Komponenten auf. R. W. Wood[2]) gibt für alle drei Quecksilberlinien je zwei solcher Anti-Stokesschen Glieder an, während Pringsheim[3]) kürzlich bei der grünen Linie noch ein viertes Glied entdecken konnte. Das dritte scheint, wie auch eine ganze Anzahl positiver Ordnungen, aus unbekannten Gründen wieder auszufallen.

Dieses hauptsächliche Vorwiegen der Querserien im Fluoreszenzspektrum erklärt auch sofort die bekannte Tatsache[4]), daß das Fluoreszenzspektrum im grünen Spektralbereich vom Joddampf viel stärker absorbiert wird als im roten, denn nur dort treten dieselben Banden sowohl in Absorption als auch in Fluoreszenz auf, während bei längeren Wellenlängen die entsprechenden Banden im absorbierenden Joddampf nicht mehr ausgebildet sind.

Wie bereits erwähnt, ist nun jede Quecksilberanregungslinie imstande, gleichzeitig eine ganze Anzahl von Resonanzserien (*L. S.*) zur Emission zu bringen. Es scheinen zunächst durchweg Serien von Dubletts zu sein. Bei der grünen Linie, für die allein ausführliche und hinreichend genaue Messungen vorliegen, habe ich seinerzeit[5]) 10 solcher Dublettserien (*L. S.*) feststellen können. Sie zerfallen wieder in zwei Gruppen, je nachdem die mit der Anregungslinie in der nullten Ordnung nicht übereinstimmende Komponente nach *kürzeren* (Gruppe I) oder *längeren* Wellenlängen (Gruppe II) liegt. Innerhalb der beiden Gruppen läßt sich das in n_1 lineare Glied sehr annähernd in die Form $a = a_0 - a_1 k [k = 0, 1, 2, 3]$ bringen, wobei mit

1) Vgl. auch Fig. 1, wo die Resonanzlinien eingetragen sind.
2) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **26**. S. 828—848. 1913.
3) P. Pringsheim, Zeitschr. f. Phys. **7**. S. 206—216. 1921.
4) P. Pringsheim, Zeitschr. f. Phys. **8**. S. 126—131. 1921.
5) R. Mecke, Zeitschr. f. Phys. **7**. S. 73—85. 1921 (daselbst auch das Zahlenmaterial).

steigendem k die Dublettabstände wachsen. Bezeichne ich die Serienformel (*L. S.*)

$$\nu = 18307{,}5 - 213{,}67\, n_1 + 0{,}592\, n_1^2 + 0{,}0021\, n_1^3$$

mit $F(n_1)$, so komme ich zu folgendem Serienschema (die Dublettabstände sind in Klammern beigefügt)

Gruppe I.	Gruppe II.
$\nu_0^1 = F(n_1)\ (+\ 3{,}8)$	$\nu_0^2 = F(n_1)\ (-\ 5{,}0)$
$\nu_0^{1'} = F(n_1)\ (+\ 4{,}5)$	$\nu_0^{2'} = F(n_1)\ (-\ 6{,}0)$
$\nu_1^1 = F(n_1)\ (+\ 11{,}6) + 0{,}66\, n_1$	$\nu_1^2 = F(n_1)\ (-\ 12{,}5) + 0{,}75\, n_1$
$\nu_2^1 = F(n_1)\ (+\ 16{,}0) + 1{,}33\, n_1$	$\nu_2^2 = F(n_1)\ (-\ ?) \quad + 1{,}5\, n_1$
$\nu_3^1 = F(n_1)\ (+\ 19{,}0) + 1{,}95\, n_1$	$\nu_3^2 = F(n_1)\ (-\ 19{,}7) + 2{,}2\, n_1$

Eine Schwierigkeit in der Deutung dieser meist schwachen Serien besteht nun darin, daß die Anregung nie streng monochromatisch erfolgt. Die grüne Linie der vollbelasteten Quecksilberdampflampe überdeckt nämlich gleichzeitig sieben Absorptionslinien mit den Wellenlängen (nach R. W. Wood[1])

5460,579	(Nr. 1)	5460,878	(Nr. 5)
5460,640	(Nr. 2)	5460,910	(Nr. 6)
5460,716	(Nr. 3)	5460,966	(Nr. 7)
5460,768	(Nr. 4)		

eine achte (Nr. 0) fällt noch mit einem Trabanten der Quecksilberlinie zusammen. Zur Identifizierung und Zuordnung der Linien hat Wood versucht, die Anregungsbedingungen durch Änderung der Linienbreite bei verschiedener Belastung der Lampe und Filterung mit Bromdampf, welcher die Jodlinien Nr. 3, 6 und 7 durch Koinzidenz mit Bromlinien absorbiert, zu variieren; die Deutung der Ergebnisse ist jedoch nicht ganz einwandsfrei, da die Linienverbreiterung nach beiden Seiten zu erfolgt und Intensitätsveränderungen durch Selbstumkehr der Linie eintreten können. Als drittes Zuordnungskriterium habe ich darum die Serienzusammenhänge der Absorptionslinien (*L. S.*) mit Erfolg angewendet. R. W. Wood hat nämlich in dieser Spektralgegend von λ 5459 bis 5465 das Absorptionsspektrum bei sehr großer Dispersion photographiert;

1) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **24**, S. 673—693. 1912.

die dabei erzielte Auflösung war, trotz der großen Anzahl von Linien, hinreichend, um das Auffinden von Serien möglich zu machen. Auf der Reproduktion der Aufnahme, die mir leider nur zur Verfügung stand, konnte ich zwei Serien (*L. S.*) mit Sicherheit nachweisen (Fig. 3). Da Normalen fehlen (die Dispersion ist etwa 3 cm = 1 Å.-E.), habe ich mich darauf beschränkt, in der Tab. 18 die Abstände der Linien in der Reproduktion[1]) nur in Millimetern wiederzugeben. Die

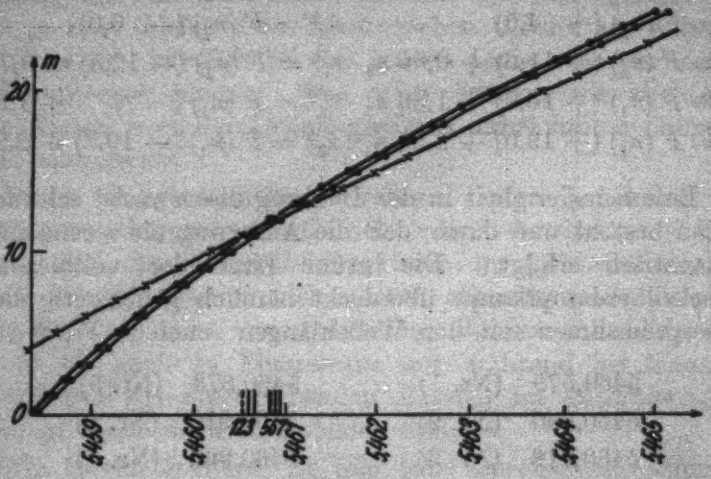


Fig. 3.

eine Serie, aus Dubletts bestehend, zu denen die Absorptionslinien Nr. 2, 3 und 5, 7 gehören, konvergiert mit einem quadratischen Gliede von etwa $2b = 0{,}014$ cm zur Kante 5458,24. Ob diese Dubletts, deren Abstände allmählich wachsen, einen positiven und negativen Zweig darstellen oder richtige Dubletts des Nullzweiges sind, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden. Ich neige mehr zur letzteren Annahme.

Nach Untersuchungen von Wood[2]) ist nämlich im Magnetfeld die Rotationspolarisation der Absorptionslinien zwar stets die normale (d. h. die Drehung der Polarisationsebenen auf

1) Reproduktionen finden sich in den Arbeiten: R. W. Wood, Phys. Ztschr. **14.** S. 177 ff. 1913; Phil. Mag. (6) **26.** S. 828 ff. 1913; **35.** S. 326 ff. 1918.

2) R. W. Wood u. G. Ribaud, Phil. Mag. (6) **27.** S. 1009—1018. 1914.

Tabelle 18.

L.-S. zwischen 5459—5465.

I a	Δ	I b	Δ	II	Δ	Bemerkungen
0 mm						
	4,8	1,3				~ 5458,43
4,8			5,0			
		6,3				1 Å.-E ~ 29,2 mm
	4,9			6,9		
9,7			5,2			
	5,3	11,5			9,1	
15,0						
			5,5	16,0		
	5,5	17,0				
20,5			5,4		9,2	
		22,4				
	5,9			25,2		
26,4			5,9			
	5,8	28,3			9,8	
32,2			6,2			
		34,5				
	6,3			35,0		
38,5			6,4			
	6,5	40,9			10,0	
45,0			6,6	45,0		
	7,0	47,5				
52,0			6,7		10,0	
		54,2				
	7,0			55,0		
59,0			7,1			
		61,3			9,9	
	7,4			64,9		
66,4			7,4			Nr. 2: 5460,640
	7,1	68,7			10,0	Nr. 3: 5460,716
73,5						Nr. 5: 5460,873
			7,5	74,9		Nr. 6: 5460,910
	7,7	76,2				Nr. 7: 5460,966
81,2			7,8		10,1	
		84,0				
	8,0			85,0		
89,2			8,1			
		92,1			10,0	
	8,5			95,0		
97,7			8,2			
		100,3			10,2	
	8,7			105,2		
106,4			8,6			
	9,1	108,9			10,0	
114,5						
			8,6	115,2		
	9,0	117,5				

Tabelle 18 (Fortsetzung).

Ia	Δ	Ib	Δ	II	Δ	Bemerkungen
123,5					10,8	
			9,0	126,0		
	9,1	126,5				
132,6						
	19,1		28,6		31,1	zwei breite Sonnenlinien
151,7						
		155,1				
	9,9			157,1		
161,6			9,9			
		165,0			10,9	
	10,1			168,0		
171,7			10,1			
		175,1			10,6	
	10,4			178,6		
182,1			10,7			
	10,5	185,8			10,7	
192,6				189,3		$\sim$ 5464,85

beiden Seiten der Linien dieselbe); für die beiden Dublettlinien 2 und 3 ist sie jedoch vom entgegengesetzten Vorzeichen. Zu der anderen Serie gehören die Absorptionslinien Nr. 1 und 6. Die Linienabstände sind größer, das quadratische Glied mit dem Wert 0,008 verhältnismäßig klein, so daß die Zuordnung zu einer Kante nicht sicher ist. Wahrscheinlich gehört diese Serie zur Kante 5434,7. Die beiden übrigbleibenden Linien 0 und 4 konnten nicht sicher in Serien eingeordnet werden. In Betracht kommen vielleicht die Kanten λ 5452,4 (Nr. 4?) und λ 5432 (Nr. 0?).

Die Berücksichtigung aller Daten führt nun zu folgender wahrscheinlichsten Zuordnung der Resonanzserien (*L. S.*) zu entsprechenden Absorptionsserien (*L. S.*): Die Serien ν_0^1, $\nu_0^{1'}$, ν_0^2, $\nu_0^{2'}$ werden sicher durch die Absorptionsserie angeregt, zu der die Linien Nr. 2, 3, 5 und 7 gehören (Kante 5458,24); ν_1^1, ν_1^2 durch die Serie von Nr. 1 und 6; ν_2^1, ν_2^2 durch die Serie der Linie 4 und schließlich ν_3^1, ν_3^2 durch die Serie der Linie 0. Welche Linien der einzelnen Absorptionsserien für die Anregung in Betracht kommt, läßt sich nicht so einfach entscheiden. Wollte man jeder Absorptionslinie eine Resonanz-Dublettserie zuordnen, so käme man bald zu Widersprüchen. Unter anderen müßte eine Absorptionslinie eine

Serie mit der Dublettkomponente nach längeren Wellenlängen anregen (z. B. Nr. 8 die Serie ν_0, die nächstfolgende Absorptionslinie derselben Serie aber eine Resonanzserie mit der Dublettkomponente nach kürzeren Wellenlängen hin (Nr. 7 die Serie ν_0. Auch die einfache Deutung des Dublettabstandes nach Lenz[1]) durch den Quantensprung $m \to \begin{matrix} m+1 \\ m-1 \end{matrix}$ mit $\Delta\nu = \frac{m \cdot h}{2\pi^2 J}$ ist nur dann zutreffend, wenn die Nullinie bereits die *zweite* Linie von der Kante ist. Bei ν_0^1 und ν_0^2 liegen nämlich stets fünf Absorptionslinien zwischen den Komponenten, ferner ist $\Delta\nu_0^2 > \Delta\nu_0^1$ und m etwa $= 35$, so daß das Trägheitsmoment bedeutend kleiner wäre, als Lenz annimmt. Die vollkommene Symmetrie der Serien in den beiden Gruppen, das nahezu gleichzeitige Auftreten der Serien ν_k^1 und ν_k^2 (allerdings mit sehr verschiedener Intensität) und gleichzeitige Verschwinden bei Filterung mit Bromdampf, legen nahe, anzunehmen, daß bei der Anregung durch eine Absorptionslinie eine Triplettserie entsteht, die allerdings mit den Quantensprüngen $m \to \begin{matrix} m+1 \\ m \\ m-1 \end{matrix}$ in Zusammenhang gebracht werden könnte. Vielleicht kann man annehmen, daß in Absorption nur der „Q"-Zweig gefunden wird, in Fluoreszenz auch noch der „P"- und „R"-Zweig. Hierfür sprechen z. B. gewisse Absorptionsversuche.[2])

Termdarstellung der Banden.

Zur Termaufspaltung der bisher nur empirisch gegebenen Darstellung der Jodbanden bzw. Beurteilung der Richtigkeit der Wahl der Quantenzahlen seien die folgenden drei Gesichtspunkte herangezogen: 1. Mit Rücksicht auf die Unabhängigkeit der beiden Energieniveaus im Anfang- und Endzustand, durch deren Differenz jede Linie dargestellt wird, dürfen in unseren Formeln bei gleichartigen Quantenzahlen keine Produkte $n_s \cdot n_s$ vorkommen. 2. Bei niedriger Temperatur (hier zutreffend) sollen kleine Quantenzahlen vor größeren bevorzugt sein, das Intensitätsmaximum soll also in der ersten Hälfte jeder Serie liegen. 3. Mit steigender Temperatur soll das Intensitätsmaximum sich nach höheren Quantenzahlen verschieben.

1) W. Lenz, Phys. Ztschr. **21**. S. 691—694. 1920.
2) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **26**. S. 828—848. 1913.

Wie schon früher bemerkt, zeigt die Konstanz der Längs- und Querserien, daß der Forderung 1 genügt ist. Hinsichtlich 2. kann man die Länge und Begrenzung der einzelnen Kantenserien heranziehen, in Ermangelung genauer Intensitätsmessungen. Innerhalb der Querserien zeigt das Auftreten von Anti-Stokesschen Gliedern bereits, daß der stärksten Längsserie nicht $n_1 = 0$ entsprechen kann. In Übereinstimmung hiermit findet beim Absorptionsspektrum auch noch unterhalb der Kantengrenze der ersten Längsserie Absorption statt. Dies entspricht einem steilen Intensitätsabfall nach kürzeren Wellen, einem sehr viel langsameren nach langen Wellen (in Absorption bestimmt bis zum 10., in Fluoreszenz mindestens bis zum 28. Glied), wie sich besonders bei stark verdünntem Dampfe zeigt. Bezüglich des dritten Kriteriums kann man die Angaben von Pringsheim[1]) heranziehen. Nach ihnen erfolgt mit steigender Temperatur eine Intensitätsverschiebung nach Rot. Die erste Längsserie verliert an Stärke und wird kürzer, während die folgenden stärker hervorzutreten und an Gliedern zu gewinnen scheinen. Daraus folgt, daß man in der ersten Längs-Kantenserie mindestens $n_2 = 4$ setzen und größere Quantenzahlen nach langen Wellen wählen muß.

Um Größe und Richtungssinn der anderen Quantenzahl n_2 zu bestimmen, habe ich in Fig. 4 die gemessenen Kanten nochmals graphisch eingetragen, diesmal mit den Laufzahlen als Koordinaten. Die Grenzen der Längsserien im Diagramm zeigen, abgesehen vom Ende der III. Serie (*K. S.*) und Anfang der IV, wo infolge des Zusammenfallens der Kanten und der hier besonders großen Liniendichte die Kanten früher verschwinden, einen einigermaßen glatten Verlauf. Die Intensitätsverteilung ist hier die umgekehrte: Zunächst ein langsames Wachsen der Intensität, dann auf der Seite der langen Wellen ein steiler Abfall. Das plötzliche Ansteigen der Grenzkurven, besonders der rechten, zeigt, daß dieselben einem Grenzwert zuzustreben scheinen, der bei etwa $n_2 = 26$ zu suchen wäre. Der Einfluß der Temperatur innerhalb der Längsserien ist aus den Versuchen von Pringsheim nicht eindeutig festzulegen, er scheint nur gering zu sein. In

1) P. Pringsheim, Zeitschr. f. Phys. 5. S. 130—138. 1920.

der obigen Serienformel (*K. S.*) wäre also die Zählungsweise der Laufzahl n_2 umzukehren und es wäre bei $n_2 = 26$ mit der Zählung anzufangen. Bei den einzelnen Bandenlinien (*L. S.*) erfolgt die Zählung bekanntlich von der „Nullinie"

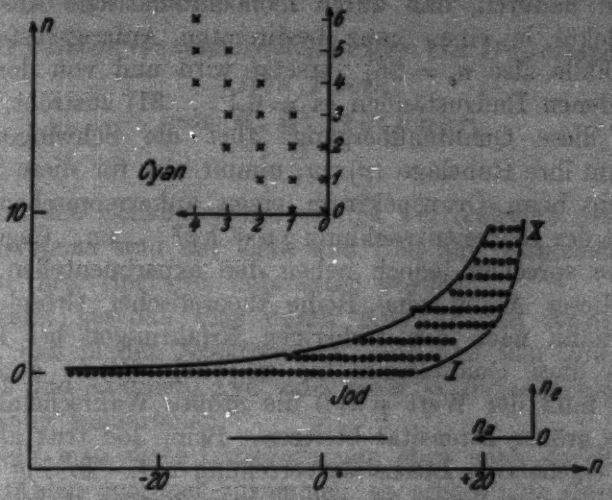


Fig. 4.

aus. Dieselbe liegt beim Nullzweig „Q" in der Kante selbst oder würde, falls bei den Dublettserien des Resonanzspektrums die Lenzsche Deutung angenommen wird, in der zweiten Linie von der Kante, die aber praktisch mit derselben zusammenfällt, zu suchen sein. Hier ist also nichts zu ändern. Die Umrechung der Formel mit $n_a = n_1 + 4$ bzw. $n_e = 26 - n_2$ führt nun auf folgende Terme:

Anfangsterm (W_a)

$$W_a = \nu_a + (126{,}52\, n_a - 0{,}852\, n_a^2 - 0{,}0033\, n_a^3) + A\, m^2.$$

Endterm (W_e)

$$W_e = \nu_e + (218{,}43\, n_e - 0{,}571\, n_e^2 - 0{,}0021\, n_e^3) + A'\, m'^2.$$

Von ν_a bzw. ν_e und A bzw. A' sind vorläufig nur die Differenzen bekannt. Es ist

$$\nu_a - \nu_e = 16462{,}74 \quad \text{und} \quad A' - A \sim 0{,}008.$$

Zum Schluß sei noch auf folgenden Punkt hingewiesen: Bei der Emission der sichtbaren Bandenspektren soll bekanntlich ein gleichzeitiger Quantensprung der Rotation des Mole-

küls ($m \to m'$) der Schwingung der Atome ($p \to p'$) und des Elektronensystems des Molekels ($n \to n'$) stattfinden. Es erhebt sich deshalb die Frage, welches Molekülmodell wir beim Jod zu erwarten haben. Nach Lenz[1]) entsteht das Resonanzspektrum dadurch, daß durch monochromatische Absorption das Molekül in einen ganz bestimmten Anfangszustand (in diesem Falle also $n_a = 26$) versetzt wird und von dort nach verschiedenen Endzuständen ($n_e = 0,1 \ldots 31$) zustrebt. Lenz schreibt diese Quantenübergänge aber der Schwingung der Atome um ihre Ruhelage (p) zu, nimmt also für diese Schwingung wie beim Cyanspektrum einen anharmonischen Oszillator mit der Reihenentwicklung $ap + bp^2 \ldots$ an. Gegen diese Annahme sprechen jedoch neben den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit eine Reihe theoretischer Gründe. Zunächst kann nach den bisherigen Erfahrungen bei Bandenspektren diese Quantenzahl nie erhebliche Werte annehmen; zugleich muß der Wert $p = 0$ die größte Wahrscheinlichkeit, d. h. die größte Intensität besitzen. Beim Jod tritt aber eine andere, eigenartige Intensitätsverteilung auf. In Fig. 4 habe ich auf dieselbe Weise (in etwas vergrößertem Maßstabe) die beobachteten Kanten (Nullinien) des Cyanspektrums eingetragen. Während hier die Entwicklung des Spektrums längs Graden $n_a - n_e = \text{konst.}$ erfolgt, treten beim Jod Hyperbelkurven auf, die mit guter Annäherung durch $n_a \cdot n_e^2 = \text{konst.}$ dargestellt werden. Wir haben es also anscheinend mit einem ganz anders gestalteten Bandentypus zu tun, als er etwa beim Cyanspektrum oder ähnlichen Spektren mit charakteristischen *Bandengruppen* vorliegt.

Bonn, Januar 1923.

---

1) W. Lenz, Phys. Ztschr. 21. S. 691—694. 1920.

(Eingegangen 1. März 1923.)

9. *Über einige Gesetzmäßigkeiten im Bogenspektrum des Bleis;*
von K. W. Meißner.

Von den Elementen der vierten Vertikalreihe des periodischen Systems sind nur Zinn und Blei auf Gesetzmäßigkeiten im Bau ihrer Spektren untersucht worden.

Zuerst geschah dies durch Kayser und Runge[1]), die fanden, daß in den Spektren von Zinn und Blei (sowie Arsen, Wismut und Antimon) zwei oder mehr Wellenzahlendifferenzen sich häufig wiederholen.

Stellt man diese Liniengruppen etwa nach der Größe der Wellenzahlen geordnet zusammen, so erhält man eine Tabelle, in der die enge Zusammengehörigkeit der gefundenen Gruppen am besten zum Ausdruck kommt. Im Falle von Quadrupletten erhält man etwa folgendes Schema, in dem die ν_{ik} die betreffenden Wellenzahlen bedeuten.

	A_1	A_2	A_3	A_4
		$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$	$\Delta\nu_3$	
B_1	ν_{11}	ν_{21}	ν_{31}	ν_{41}
B_2	ν_{12}	ν_{22}	ν_{32}	ν_{42}
B_3	ν_{13}	ν_{23}	ν_{33}	ν_{43}
	.	.	.	.
B_n	ν_{1n}	ν_{2n}	ν_{3n}	ν_{4n}

Nach dem Kombinationsprinzip sind solche Gruppen durch eine Reihe von Termen A_1, A_2 usf. zu erklären, die mit andern Termen B_1, B_2 usf. kombinieren, so daß also ein Glied mit konstanten $\Delta\nu$ dargestellt wird als $A_1 - B_1$, $A_2 - B_1$, $A_3 - B_1$ usf. Die Termdifferenzen $A_2 - A_1$, $A_3 - A_2$ usf. sind dann gleich den beobachteten konstanten $\Delta\nu$-Werten. Selbstverständlich spielen unter Umständen auch die Differenzen $B_i - B_k$ eine

1) H. Kayser u. C. Runge, Wied. Ann. 52. S. 106. 1894.

wichtige Rolle. Solange aber über den Zusammenhang der Linien des Schemas etwa durch Auffinden einer Serie nichts bekannt ist, bleiben die Terme A_i und B_i unbekannt und damit das Schema und der Bau des Spektrums unverstanden.

Im Spektrum des Zinns und Antimons versuchte L. van Lohuizen[1]) Serien aufzustellen, doch handelt es sich im allgemeinen nur um kurze Serienreste, aus denen sich die Existenz der Serien nicht beweisen läßt.

Im Bleispektrum entdeckten Kayser und Runge (a. a. O.) zehn Triplets mit konstantem $\Delta\nu$ ($\Delta\nu_1 = 10807$, $\Delta\nu_2 = 2831\ \mathrm{cm}^{-1}$), die in der folgenden Tabelle durch ein K. bezeichnet sind.

Durch Messungen von Randall[2]) ist inzwischen auch der ultrarote Teil des Bleispektrums zwischen 1 μ und 1,5 μ durchmustert worden; neun zum Teil sehr starke Linien wurden mit einer Genauigkeit von 1—2 Å.-E. gemessen.

Im äußersten Ultraviolett und Schumanngebiet drang F. A. Saunders[3]) mit Vakuumgitterspektrograph und Vakuumquarzlampe bis zur Wellenlänge 1682 Å.-E. vor.

Im ganzen sind etwa 90 Bogenlinien gemessen. Zwei Drittel der bekannten Bleilinien fallen also außerhalb des von Kayser und Runge gegebenen Schemas, das auch gerade die allerstärksten Linien (Flammenlinien!) nicht enthält.

Durch seine Messungen war Saunders in den Stand gesetzt, dem Schema von Kayser und Runge eine vierte Vertikalreihe hinzuzufügen, in die ein Teil der von ihm gemessenen Linien paßte. Außerdem gelang ihm die Zuordnung von sieben weiteren Linien. Alle von Saunders angegebenen Linien sind in der Tabelle durch ein S. kenntlich gemacht.

Bei dem Versuche, das Bleispektrum zu entwirren, wurden eine Reihe weiterer Zusammenhänge aufgedeckt, über die im folgenden kurz berichtet werden soll.

Zunächst wurde das Schema durch eine weitere Reihe vermehrt, wodurch einige rote und ultrarote Linien in Zusammenhang mit den übrigen Linien gebracht wurden. Diese wie sonstige neue Ergänzungen sind in der Tabelle durch ein M. bezeichnet.

1) L. van Lohuizen, Diss. Amsterdam 1912.
2) H. M. Randall, Astroph. Journ. 34. S. 1. 1911.
3) F. A. Saunders, Astroph. Journ. 43. S. 240. 1916.

	$H_n - H_{n-1}$	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5
$V_n - V_{n-1}$		10807,40	2503,78	327,33	7818,92	
H_1	1756,58	—	—	(40) 7630,38 M.	(40) 7957,16 M.	—
H_2	6645,01	—	—	(60) 9386,41 M.	(100) 9714,30 M.	—
H_3	596,25	—	—	(3r) 16082,19 M.	(2r) 16358,55 M.	—
H_4	10511,58	—	—	(3r) 16627,81 M.	(2r) 16955,44 M.	—
H_5	10155,82	(6u) 13328,81 S.	(6R) 24635,76 S.	(6R) 27139,54 M.	(6R) 27466,87 S.	(6R) 35285,69 S.
H_6	617,46	(3R) 23984,38 K.	(4R) 34791,69 K.	—	(2) 37622,84 K.	—
H_7	7,60	—	(4R) 35409,26 S.	—	(5R) 38240,19 S.	—
H_8	260,30	(3R) 24609,68 S.	—	—	(5R) 38247,79 S.	(6R) 46066,82 S.
H_9	1859,32	(3R) 24869,98 K.	(5R) 35677,08 K.	—	—	—
H_{10}	497,81	(5R) 26728,96 K.	(4R) 37536,69 K.	—	(4R) 40367,51 K.	—
H_{11}	758,15	(3R) 27226,62 K.	(5R) 38034,10 K.	—	(4R) 40865,87 K.	(2) 48685,49 S.
H_{12}	2662,60	(5R) 27980,48 K.	(4R) 38787,20 K.	—	(4R) 41618,46 K.	(0) 49436,18 S.
H_{13}	209,22	(4) 30642,79 K.	(4R) 41450,09 K.	—	(1) 44282,27 K.	—
H_{14}	188,40	(4) 30852,11 K.	(3R) 41659,20 K.	—	(6R) 44489,78 K.	—
H_{15}	687,8	(4) 31040,39 K.	(3R) 41847,48 K.	(3R) 44351,21 M.	(5R) 44678,36 K.	(1) 52492,06 S.[1]
H_{16}	323,3	(3U) 31727,9 M.	—	—	(3) 45366,49 M.	—
H_{17}	1492,67	(2) 32051,28 K.	(4R) 42858,59 K.	—	(2) 45689,64 K.	(0) 52511,44 S.[2]
H_{18}	3513,68	(2u) 33543,99 K.	(3R) 44351,21 K.	—	—	—
H_{19}		(4Ru) 37057,85 M.	(5R) 47865,2 M.	—	—	—

1) Berechnet aus 44678,36 : 52497,28.
2) Berechnet aus 45689,64 : 53508,56.

Mit diesen Erweiterungen erhält man das in der Tabelle gegebene Schema, in dem die Vertikalreihen V_i, die Horizontalreihen durch H_i gekennzeichnet sind, wobei rein formal die V_i und H_i den Termen A_i und B_i der früheren Schemas entsprechen mögen.

Die ν-Werte sind aus den λ-Werten in Kaysers Handbuch der Spektroskopie Bd. VI, S. 267ff. umgerechnet und sind auf das Rowlandsche System bezogen, in das die Messungen Saunders umgerechnet wurden.

Die angegebenen ν-Differenzen sind zum Teil Mittelwerte, zum Teil sind sie aus den am sichersten gemessenen Linien berechnet. Die $\Delta\nu$-Werte sind für die einzelnen Glieder aus drucktechnischen Gründen nicht angegeben. Es genüge der Hinweis, daß die Konstanz durchaus nicht so groß ist, wie man sie aus andern Spektren (z. B. Neon, Argon) kennt. Doch läßt sich das dadurch erklären, daß die Messungen, mit Ausnahme der Saundersschen, alle am Luftbogen angestellt wurden, in dem sehr viele Linien umgekehrt und zum Teil unscharf sind, so daß einer Präzisionsmessung von vornherein große Schwierigkeiten im Wege stehen. Leider konnten bis jetzt keine eigenen interferometrischen Messungen ausgeführt werden, da kein stigmatischer Ultraviolettspektrograph zur Verfügung stand, doch zeigten qualitative Versuche, daß mit einer Vakuumquarzlampe die Linien außerordentlich scharf erhalten werden. Ebenso liefert der Trembleur im Vakuum das Bogenspektrum, vermischt mit dem Funkenspektrum, sehr scharf.

Die von verschiedenen Beobachtern im Bogen und Funken geführte Linie $\lambda = 2428{,}71$ (Int. 4), $\nu = 41161{,}41$ fehlt übrigens in der Vakuumlampe und im Trembleur. Die Linie (3 *R*) 2536,7 könnte wohl auch die bekannte Quecksilberlinie sein.

Die in der Tabelle enthaltenen $\Delta\nu$ treten weiter noch bei folgenden Linien auf:

			H_{18}	(5)	12982,68 [1])		
			H_{19}	(3)	16496,91		
H_{11}	(2 *U*)	16208,88		(3 *r*)	19219,39	(4 *R*)	40905,32
H_{12}	(2 *r*)	16955,44		(4 *r*)	19972,00	(8 *R*)	41659,20
H_{15}				(2)	23031,44		

1) J. M. Eder, Wiener Sitzungsber. 124, 1. u. 2. Heft, 1915 gibt diese Linie $\lambda_{int.} = 7700{,}18$ Å.-E.

H_5	(30)	6780,35
H_6	(2)	17562,56
H_9	(1)	17823,12

Die in der Tabelle zusammengestellten Linien hängen zum Teil mit noch abseits stehenden Linien gesetzmäßig zusammen. Nur einige Beispiele seien noch angeführt:

(30)	6780,35	(150)	9521,18	(3 *K*)	27226,62	(2 *r*)	34156,51
(2)	32051,28	(4 *K*)	34791,69	(1)	52497,28	(0)	59427,95
$\Delta\nu$	25270,93		25270,51		25271,66		25271,44
(30)	6527,50	(30)	9112,03	(12)	9181,39	(100)	9714,30
(5 *K*)	44678,36	(5 *K*)	47263,40	(4)	47332,80	(5 *K*)	47865,2
$\Delta\nu$	38150,86		38151,37		38151,41		38150,9

(2 *U*)	16203,88	(4 *K*)	34791,69	(5 *K*)	38240,19
(2)	23031,44	(4 *K*)	41618,46	(3)	45067,09
$\Delta\nu$	6827,56		6826,77		6826,90

Am bemerkenswertesten sind jedoch symmetrische Gruppen, die sich zum Teil aus Linien der Tabelle, zum Teil aus außerhalb stehenden zusammensetzen. Zu einer Mittellinie mit der Wellenzahl ν gehören zwei Linien $\nu + \Delta\nu$ und $\nu - \Delta\nu$. In einem Falle (Nr. 4) sind zwei Linien symmetrisch zur Mittellinie gelagert. Leider verhindert die Ungenauigkeit der Messungen auch hier die sichere Entscheidung darüber, ob die gefundene Symmetrie reell oder nur zufällig ist.

Die folgende Zusammenstellung gibt die gefundenen neun Gruppen, von denen die sechste fraglich ist, da die Linie 39408,9 die Hg-Linie λ 2536 sein könnte. Auch das doppelte Auftreten der Linien $\nu = 6527$ und 44574 stellen je eines der Gebilde in Frage, da beide Linien nicht als Doppellinien bekannt sind.

				(40)	7630,38				
					326,78				
1.	(30)	6527,50	1429,66	(40)	7957,16	1429,25	(60)	9386,41	
								327,89	
							(100)	9714,30	
			10100,31			10101,15			
2.	(30)	6527,50		(3 *r*)	16627,81		(5 *K*)	26728,96	
3.	(6 *u*)	13828	5390,58	(3 *r*)	19219,38	5390,24	(3 *K*)	24609,63	

4.	(8 r)	16032,19	326,36	(2 r)	16358,55		
		623,76					
	(8 r)	16655,95					
		10483,59	10780,99				
	(6 R)	27139,54	327,33	(6 R)	27466,87		
		10483,90					
	(2)	37622,84					
		624,86	10780,85				
	(3 R)	38247,70					
5.	(4)	30852,11	6861,40	(5 U)	37713,51	6861,09	(2) 44574,60
6.	(4 RU)	37057,35	2351,55	(3 R)	39408,9	2351,2	(5 R) 41760,10
7.	(4 R)	34791,69	5575,82	(4 R)	40367,51	5576,34	(4 R) 45943,85
8.	(4 R)	42858,59	1716,01	(2)	44574,60	1714,17	(3 R) 46288,77
9.	(4 R)	41450,09	3617,29	(3)	45067,38	3617,91	(2) 48685,29

Auch im Spektrum des Eisens, Molybdäns und Wolframs findet man nach Gehrcke[1]) solche „gekoppelte symmetrische" Liniengebilde. Für das Eisen gibt Gehrcke ein paar Beispiele, von denen die Gruppe *E* ähnlichen Bau aufweist wie die Gruppen des Bleis. Die andern Gruppen sind linienreicher, doch fehlt bei ihnen das Mittelglied. Auch hier gehören einige Linien zugleich verschiedenen Gruppen zu und Gehrcke sieht diesen Umstand als Koppelung der einzelnen Gruppen an. Im Spektrum des Bleis wurden ebenfalls eine Reihe von symmetrischen Gruppen ohne Mittellinie gefunden, doch wurde von ihrer Wiedergabe abgesehen, da sich in jedem Serienspektrum mit vielfachen Termen solche Gruppen finden lassen und sich als Kombinationen $T_i - A$ und $B - T_i$ erklären, wo T_i ein vielfacher Term (etwa mp_1, mp_2, mp_3), A und B einfache Terme (etwa ms, ns) sind.

Es erhebt sich nun die Frage, wie wir uns nach den neuen Anschauungen über die Bedeutung der Serienterme die Entstehung der symmetrischen Gruppen mit Mittellinie denken können. Zunächst scheinen derartige Gebilde darauf hinzuweisen, daß für die Atomzustände auch symmetrisch gelagerte Energieniveaus anzunehmen seien. Das entspräche Termwerten $(T_2 + t)$, T_2, $(T_2 - t)$, Kombinieren diese mit einem andern Term T_1, so gibt das Anlaß zu den Linien $(T_2 - t) - T_1$, $T_2 - T_1$, $(T_2 + t) - T_1$ die offenbar die beobachtete symmetrische Lagerung

1) E. Gehrcke, Ann. d. Phys. 65. S. 640. 1921.

mit $\Delta\nu = \pm t$ aufweisen (Fig. 1). Die Existenz so gearteter Energieniveaus ist indessen sehr unwahrscheinlich.

Eine andere Erklärungsmöglichkeit ist gegeben, falls man zwei Paare Energieniveaus annimmt mit derselben Energiedifferenz. Daß solche Fälle in Wirklichkeit vorkommen können, sehen wir am Neonspektrum, wo die $2p_i$-Terme ($i = 1$ bis 10) in zweifacher Ausführung vorkommen als $2p_i$ und $2p_i + \Delta$.

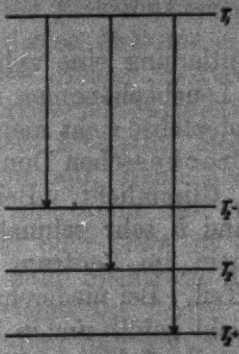


Fig. 1.

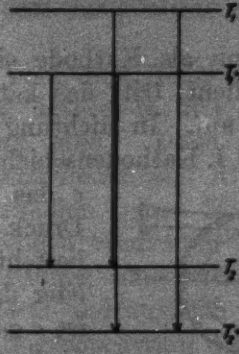


Fig. 2.

Für den Fall einer zweifachen Mannigfaltigkeit existieren also die Terme T_1, $T_1 + t$, T_2, $T_2 + t$. Gemäß den in Fig. 2 gezeichneten Übergängen erhält man ebenfalls das symmetrische Gebilde. Ob solche Übergänge sich als möglich erweisen' bleibt natürlich abzuwarten.

Über weitere Ergebnisse der Untersuchung des Bleispektrums soll hier noch nicht berichtet werden, da mir die Mitteilung von wertvollen Messungen im äußersten Ultraviolett in Aussicht gestellt ist, die Herr Bowen am Institute of Technology in Pasadena (Cal.) zurzeit ausführt.

Zürich, Physik. Institut der Universität, Febr. 1923.

(Eingegangen 23. Februar 1923.)

10. *Die Funkenspektren des Aluminium. I. Teil; von F. Paschen.*

Wenn als Kathode einer Gasentladung eine zylindrische Röhre dient, tritt das kathodische Leuchtphänomen in ihrem Inneren auf. In Richtung der Zylinderachse sieht man (Fig. 1) *a* als die I. Kathodenschicht, *b* den Crookesschen Dunkelraum, *c* das negative Glimmlicht. Bei hohem Druck sind *a* und *b* sehr schmal, und *c* besteht aus einem im Zentrum dunklen oder dunkleren Teil. Bei niederem Drucke ist *c* ganz mit Licht gefüllt und in der Mitte (Achse) am hellsten. Bei einer Kathodenplatte ist die hellste Partie des negativen Glimmlichtes im Allgemeinen seine Grenze zum Crookes schen Dunkelraum. Mit der Entfernung von der Grenze nimmt die Helligkeit stark ab. Hier ist es umgekehrt. Umgibt man diesen Kathodenzylinder im Abstand von etwa 1 cm mit einem weiteren Anodenzylinder, so erzeugt ein konstanter Glimmstrom in der Röhre bei niederen Gasdrucken kein weiteres erhebliches Leuchten. Ein anodisches Leuchten fehlt.[1])

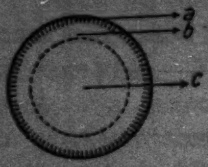


Fig. 1.

In dem Raume *c* tritt neben dem Bogenspektrum des Gases im allgemeinen auch sein Funkenspektrum auf und kann durch Steigerung des Stromes recht intensiv gemacht werden. So konnten die Fowlerschen Serien, welche nach N. Bohr dem ionisierten Helium zugehören, lichtstark genug erzeugt werden, um ihre Analyse[2]) bei sehr hoher Dispersion zu gestatten. Da das elektrische Feld nach Messungen Schülers im Raume *c* gering ist, geringer als in der positiven Lichtsäule einer Gasentladung, konnten Feinstrukturen der Linien aufgelöst werden. Die Bedingungen für die Erzeugung dieses Spektrums dürften übersehbar sein. Bei etwa 500 bis 800 Volt

1) H. Schüler, Phys. Zeitschr. 22. S. 264. 1921.
2) F. Paschen, Ann. d. Phys 50. S. 901. 1916.

Spannung, welche an den Klemmen der Röhre besteht, wenn die Stromdichte an der inneren Zylinderoberfläche 0,01 bis 0,03 Amp./cm² und der Gasdruck einige mm Quecksilber beträgt, ist das Kathodengefälle stark anormal. Es durchlaufen genügend Elektronen die Geschwindigkeit der ersten und zweiten Ionisierungsspannung des Helium, oder es werden genügend einfach ionisierte Teile weiter bis zur Entfernung des zweiten Elektrons erregt. Man darf das gesamte Spektrum des ionisierten Heliums erwarten.

Neben diesem Spektrum fand Verf. eine Reihe intensiver charakteristischer Tripletts, welche bisher in der spektroskopischen Literatur nicht bekannt sind. Diese Tripletts treten nur auf, wenn der Kathodenzylinder aus Aluminium besteht, und wenn das Gas einigermaßen reines Helium ist. Sauerstoff oder Chlor in kleinen Mengen vernichten sie. Sie gehören zum Spektrum Al II des einfach ionisierten Aluminium, welches aus Serien von Tripletts und zugleich Einfachlinien besteht und weitgehend dem Bogenspektrum des Magnesiums gleichen sollte. Wie die Funkenserien des Helium unter diesen Bedingungen recht stark neben den Bogenserien auftreten, so sind die Serien des Funkenspektrums des Kathodenmetalles vollständiger entwickelt als in einem gewöhnlichen Funken in Luft oder als in einem Vakuumfunken. Aber die Bedingung zur Erzeugung des reinen Spektrums und hoher Serienglieder desselben ist die, daß das Kathodenmetall spärlich verdampft. Kupfer ergab keinen wesentlichen Unterschied gegenüber dem Kupfer-Luftfunken. Dies Metall verdampft zu reichlich. Läßt man etwas Chlor in eine gut gereinigte Heliumröhre mit Aluminiumhohlkathode, so entsteht zunächst das gewöhnliche Linienspektrum des Chlors neben Chlorbanden. Erst wenn das Chlor bis auf geringe Reste beseitigt ist, was in der Röhre schnell von selber geschieht, bleiben vom komplizierten Chlorspektrum nur wenige Linien übrig, unter ihnen 4 am Schluß anzugebende charakteristische Tripletts, welche neben den Heliumlinien so lichtstark sind, daß auch sie mit dem großen Konkavgitter photographiert werden konnten.

Die Verhältnisse, welche die scharfe Erzeugung hoher Serienglieder in einer Heliumatmosphäre bedingen, sind von J. Franck[1]) erörtert. Das Auftreten derselben im Spektrum

1) J. Franck, Zeitschr. f. Physik 1. S. 2. 1920.

des einfach ionisierten Aluminiums dürfte ein schönes Beispiel für die Richtigkeit der Überlegungen von Franck sein. Das wesentliche ist dabei, daß Elektronen genügender Geschwindigkeit wegen des hohen Ionisationspotentiales des Helium zur Verfügung stehen, und daß die fremden Dampfteile so spärlich in der Heliumatmosphäre verteilt sind, daß sie die Geschwindigkeit der Elektronen nicht merkbar ändern.

Die Linien des Luftfunken sind sehr unscharf. Höhere Glieder einer Serie werden durch ihre Verbreiterung über ein größeres Spektralgebiet lichtschwach. Im Vakuumfunken nimmt man diese wieder wahr, weil hier die Verbreiterung geringer ist. Der Glimmstrom in der Heliumatmosphäre erzeugt bedeutend mehr der höheren Serienglieder als der Vakuumfunke. Ein Grund dafür wird der sein, daß die Zylinderkathode in axialer Richtung eine 2 bis 4 cm dicke leuchtende Schicht darbietet, aus der auch das Licht seltenerer Leuchtprozesse wahrgenommen wird. Die Ausdehnung des leuchtenden Dampfvolumens des Vakuumfunkens ist kleiner. Zur Wahrnehmung höherer Serienglieder ist allgemein eine größere Dicke der leuchtenden Schicht nötig, z. B. die Kapillare einer Geißlerröhre in Längssicht im Gegensatz zu transversaler Beobachtung. Eine weitere Begünstigung der höheren Serienglieder ist durch die spärliche Verteilung des Dampfes in der Heliumatmosphäre geschaffen. Denn wenn man durch Flaschenfunkenentladung im Inneren der Kathode reichlicheren Metalldampf erzeugt, verschwinden die höheren Serienglieder des einfach ionisierten Aluminiums.

Das Spektrum des Luft- oder Vakuumfunken enthält die stärksten Linien des neuen Spektrums. Einige von diesen sind in der bisherigen Literatur auch schon vorhanden. Andere, welche erst im Vakuumfunken schärfer werden, sind wegen ihrer Unschärfe und dadurch verursachten Lichtschwäche bisher übersehen, obwohl sie zu den charakteristischsten und stärksten Tripletts gehören. Nur die höheren Serienglieder fehlen im Funken.

Neben diesem Spektrum des Al II enthält das gewöhnliche Funkenspektrum eine Reihe intensiver und charakteristischer Linien, welche in dem Lichte der Gleichstromhohlkathode völlig fehlen. Diese Linien gehören zum Spektrum Al III des zweifach ionisierten Aluminiumatoms. Sie bilden nämlich

ein Serienspektrum, welches dem Bogenspektrum Na I des Natrium analog gebaut ist, nur mit dem Unterschiede, daß die Serienterme 9mal größere Werte besitzen, das Spektrum also 9fach auseinander gezerrte Serienglieder und mehr als 9fach erweiterte Dubletts führt und zur formularen Darstellung den 9fachen Wert der Rydbergkonstanten N erfordert, wie es nach Bohr zu erwarten ist. Diese Tatsache konnte spektroskopisch gut begründet werden, weil die Trennung dieses Spektrums von dem Al II der ersten Ionisierungsstufe experimentell gelang. Flaschenfunkenentladungen nämlich lassen im Inneren der Heliumhohlkathode diese Linien wieder hell aufleuchten.

Während also der gewöhnliche Funke eine Mischung der Spektren beider Ionisierungsstufen enthält, liegt hier eine scharfe Trennung vor. Gleichstrom erzeugt nur Al II neben Al I, Flaschenfunkenentladung dazu noch Al III. Ein Spektrum noch höherer Ionisierung scheint nicht vorhanden. Die Linien 4150 und 2907, welche nach Schallenberger[1]) erst im Millikanschen Vakuumfunken auftreten sollen, sind nämlich bereits im Luftfunken vorhanden, aber so verbreitert, daß sie schwer bemerkt werden. Sie gehören zu Al III, entsprechen höherer azimutaler Quantenzahl und treten im Vakuumfunken immer noch verbreitert auf. Auch die anderen Linien dieses Spektrums sind im Vakuum unscharf und können daran erkannt werden. Erst in der Hohlkathode sind die Linien von Al III trotz der Funkenentladungen schärfer. Ihre Feinstruktur, welche im Vakuumfunken durch Unschärfe noch verborgen bleibt, konnte erkannt und mit größter Dispersion gemessen werden und führte zur Erkennung der Liniengruppen und ihrer Deutung.

Daß im Helium-Gleichstrom-Glimmlicht das Spektrum einer höheren Ionisierungsstufe als der ersten fehlt, liegt daran, daß die höheren Ionisierungen hohe Ionisierungspotentiale voraussetzen (für Al III z. B. außer der Spannung zur Ionisierung von Al I und Al II noch $\frac{229\,543}{8102} = 28{,}32$ Volt). Da die Mehrzahl der Elektronen im Helium ein höheres Potential als das der Umwandlungsspannung von 19,73 Volt nicht durchlaufen können, so können die spärlich verteilten Aluminiumdampfteile lichtstark nur bis zu demjenigen Spektrum erregt werden, dessen

1) G. D. Schallenberger, Physical Review. 19. S. 398. 1922.

Grundbahn nicht mehr Energie als 19,78 Volt besitzt. Die lichtstarke Erregung der Fowlerschen Serien im Helium, zu welcher Geschwindigkeiten des Elektrons von im ganzen 78,7 Volt erforderlich sind, steht damit nicht im Widerspruch. Denn die im Vergleich zur Mehrzahl wenigen Elektronen, welche eine Geschwindigkeit von 78.7 Volt erreichen, treffen wohl Heliumatome. Ihre Zahl genügt zur wahrnehmbaren Lichterregung dieser. Es ist aber unwahrscheinlich, daß sie eine zum Leuchten genügende Zahl der ebenfalls spärlich verteilten Dampfteilchen erregen.

Bei der Flaschenfunkenentladung liegt die Röhre hinter einer Funkenstrecke und einer Kapazität. Die Kapazität steht mit den Polen eines Induktionsapparates in Verbindung und sendet jedesmal während der Dauer eines Funkens ihre Ladung durch die Röhre. Der Effekt entspricht einer sehr starken Vermehrung der Elektronendichte und der Dichte vorhandener Dampfteile. Dazu kommt eine wesentliche Erhöhung der elektrischen Feldstärke im gesamten Raum innerhalb und außerhalb der Hohlkathode, wie der an einigen Heliumlinien (4922) beobachtete Starkeffekt beweist. Infolge dieser 3 Momente sind die Bedingungen zu weiterer Ionisierung in diesem Falle erfüllt. Die von Franck erörterten Bedingungen zur Erzeugung höherer Serienglieder treffen, wohl hauptsächlich infolge zu großer Dampf- und Elektronendichte nicht mehr zu. Aber die Dampfdichte ist noch geringer als beim Vakuumfunken. Die Verschärfung der Aluminiumlinien findet noch statt.

Die Lichterscheinung ist beim Flaschenfunken eine ganz andere als beim Gleichstrom (Fig. 1). Das Innere der gesamten Röhre ist mit Lichtstreifen erfüllt, welche an hell blitzenden Pünktchen der Kathode entspringen. Bei sehr kleinem Außenfunken und größerem Gasdruck leuchtet das Innere der Kathode sehr hell. Dann bringt auch der Schließungsinduktionsstrom anodisches Leuchten im Inneren hervor. Funken von 1 mm beseitigen letzteres. Erst klatschende Funken von 3 bis 4 mm Länge erzeugen die blitzenden Pünktchen und das Spektrum von Al III. Man erhält dies Phänomen erst mit einer Kapazität von über 3000 cm. Gewöhnlich diente eine solche von etwa 12 000 cm. Das Leuchten ist dann im Kathodeninneren immer noch am hellsten, aber auch außerhalb der Kathode stark. Die Linien von Al III sind nur in der Nähe der Kathodenwand

hell, wenn der Druck hoch ist. Bei niederem Druck reichen sie fast bis zur Achse des Kathodenzylinders.

Hr. H. Schüler hat hier eine Methode gefunden, nach der man ein Funkenspektrum erzeugen kann, welches sich in dem Spektralgebiete bis 1850 Å.-E. nicht vom Millikanschen Funkenspektrum des äußersten Vakuums unterscheidet, aber weit geringerer Spannung und Hilfsmittel bedarf. Man reißt zwei Stücke des Metalles, an die man eine beliebig kleine Potentialdifferenz (bei den Versuchen von 10 bis 60 Volt) legt, im Vakuum von einander ab.[1]) Es bildet sich ein gewöhnlich bald wieder erlöschender Bogen, dessen Stromstärke von dem im Kreis befindlichen Widerstand abhängt. Ströme von 1 bis 50 Amp. erzeugen ein Leuchten, welches wenig abhängt von der Atmosphäre in der Umgebung. In Luft ist es vorwiegend das Bogenspektrum, gemischt mit den unscharfen Funkenlinien der ersten und zweiten Ionisierungsstufe, welch letztere an der Abreißstelle und beim stationären Bogen in dem kathodischen Licht auftreten. In Wasserstoff, Neon von einigen mm Druck oder besonders in einem von einer Gädeschen Quecksilberpumpe aufrecht erhaltenen Vakuum ist es vorwiegend kathodisches Leuchten, welches neben dem Bogenspektrum I besonders stark die Funkenspektra II und III mit immer noch unscharfen Linien zeigt. Diese Tatsachen sind beim Aluminium festgestellt, treffen aber auch bei Zn, Cd, Mg zu, wo das Spektrum II neben demjenigen I lichtstark erscheint.

Als Anodenmetall darf ein schwerer verdampfendes zweites Metall wie Eisen oder Wolfram dienen. Sein Spektrum erscheint im Allgemeinen nicht. Die spektroskopischen Eigenschaften dieses Abreißbogens sind im Laufe des letzten Jahres von mir festgestellt. Hr. Saffert hat dazu auf meine Veranlassung das so erzeugte Aluminiumspektrum photographiert. Hr. Schüler hat andere Eigenschaften seines Abreißbogens gefunden und wird über diese Studien besonders berichten. Was oben

1) H. Crew, Astrophys. Journ. 12. S. 167. 1900, findet in solchem Abreißbogen in Wasserstoff von Atmosphärendruck Verstärkung der Funkenlinien. Die Kathode der Hg-, Zn- oder Cd-Dampflampe zeigt das Funkenspektrum. Schülers Leuchtphänomen beim Abreißen beliebiger Metalle im äußersten Vakuum ist damit verwandt, aber doch durch die Helligkeit der Funkenlinien besonders charakteristisch.

über den Funken im äußersten Vakuum (Millikan) gesagt ist, bezieht sich auf den damit identischen Abreißbogen im Vakuum der Quecksilberpumpe. Die Schlüsse über die Unterscheidung der Ionisierungsstufen wären allerdings allein durch die Spektren der verschiedenen Funken nicht möglich gewesen, wie ja auch solche Vermutungen von Lockyer und anderen über die Funkenspektra bei verschiedener Erregung bisher nicht bewiesen worden sind. Erst das Verhalten der Stoffe in der Heliumlampe brachte die experimentelle Entscheidung, welche neben der spektroskopischen (4 N für Al II, 9 N für Al III) nicht ohne Interesse war.

Zur Untersuchung der Spektren von Al II und Al III, deren Analyse im folgenden gegeben wird, dienten alle spektroskopischen Einrichtungen des hiesigen Institutes: für die stärksten Linien das große Konkavgitter. Mit der Heliumlampe gelang die Analyse der Feinstrukturen und die genaue Messung der Wellenlängen gegen die Heliumlinien. Schwächere Linien sind mit einem Konkavgitter von 1 m Radius (von Anderson geteilt) analysiert. Die Aufnahmen mit diesen Gittern sind schon 1915 und 1916 gelegentlich meiner Arbeit über die Linien von He II gemacht, ohne daß ich damals den Ursprung der neuen Tripletts kannte. In den letzten Jahren wurden hauptsächlich Prismenapparate zur Auffindung schwächerer Linien benutzt, nämlich ein großer Hilgerscher Quarzprismenapparat, ein kleiner Hilgerscher Glasprismenapparat und zur Erforschung des Gebietes unterhalb 2200 Å.-E. ein hier zusammengestellter Quarzprismenapparat. Letzterer enthält 2 Cornuprismen von je 60° brechendem Winkel und 2 Quarzfluoritobjektive von je 23 cm Brennweite (von Zeiß). Er hat den Vorteil, daß die durchstrahlte Luftschicht nur etwa 50 cm lang ist, so daß starke Linien bis 1800 Å.-E. erscheinen. Die Dispersion ist infolge der 2 Prismen bei 2000 Å.-E. 17 Å.-E. pro mm.

In dem vorliegenden I. Teil wird das Spektrum Al III des zweifach ionisierten Aluminiumatoms behandelt. Es ist, wie es scheint, vollständig erkannt und bietet nichts Unerwartetes dar. Es ist aber interessant wegen der überraschenden Bestätigung der neuen Anschauungen von Bohr. Das Spektrum des Al II möge für einen II. Teil vorbehalten bleiben. Es enthält einige nicht erwartete Dinge, die vielleicht noch geklärt werden können.

Die Numerierung der Serien geschieht nach Bohrs neuen Überlegungen. Es wird also der Grundterm der $m\,s$-Termfolge (n_1 — Bahn nach Bohr) im Falle des Al III als $8\,s$ (8_1 nach Bohr) bezeichnet, nicht mehr $1{,}5\,s$ oder $1\,s$ wir früher für Na I. Ebenso wird der Grundterm der $m\,p_c$-Termfolge hier als $3\,p_4$ (3_2 nach Bohr) bezeichnet. Die Notwendigkeit dieser Bezeichnung wird aus dem Zahlenmaterial ersichtlich werden.

Tabelle I.

Das zweite Funkenspektrum Al III des Aluminium.

Wellenlängen nach internat. Einheiten (gegen Helium oder Eisen gemessen)

Int.	λ Luft	ν	Komb.	Bemerkung
6	5722,65	17 469,57	$4\,s - 4\,p_3$	Kl. Gitter. Grünter[1]) 5722,65
8	5696,47	17 549,87	$4\,s - 4\,p_1$	Kl. Gitter. Grünter[1]) 5696,47
o u	5260,01	19 002,7	$5\,f - 7\,d$	Glasprismen-Apparat
1	5172,6	19 327,1	$5\,f' - 7\,f$	Glasprismen-App. Coinc. m. Mg 5172,70
7	5163,90	19 359,82	$5\,f' - 7\,f''$	Kl. Gitter u. Glasprismen-Apparat
6 *u*	5150,86	19 408,83	$5\,f - 7\,f'$	Kl. Gitter u. Glasprismen-Apparat
4	4903,71	20 387,02	$5\,d - 7\,f$	Kl. Gitter u. Glasprismen-Apparat
6	4701,65	21 263 98	$4\,f - 5\,d$	Kl. u. gr. Gitter u. Glasprismen-Apparat
6 (10)	4529 176	22 072,88	$4\,p_1 - 4\,d_1$	Gr. Gitter (10) Int. in Prism.-App. Grünter 4529,49
1	4528,911	22 074,17	$4\,p_1 - 4\,d_2$	Großes Gitter
4 (8)	4512,535	22 154,28	$4\,p_2 - 4\,d_2$	Gr. Gitter (8) Int. in Prismen-App. Grünter 4512,84
2 *u u*	4490,90	22 261,0	$4\,f - 5\,f$	Glasprismen-Apparat
4	4479,968	22 315,33	$4\,f_1 - 5\,f'$	II. Ordng. Großes Gitter
3 (9)	4479,891	22 315,71	$4\,f_2 - 5\,f'$	(9) Intens. in Prism.-App. Grünter 4479,0
	(4357,2	22 943,88)	$5\,p_2 - 6\,d_2$	Coincid. mit Hg 4358,34
2 *u*	4364,59	22 905,23	$5\,p_1 - 6\,d_1$	Glasprism. u. groß. Quarzprism.-App. u. kl. Gitter
·5	4199,00	23 808,5	$5\,f' - 6\,d$?	Groß. Quarzprismen-App.
·5	4188,88	23 866,04	$5\,f - 8\,d$	Groß. Quarzprismen-App.
2 (8)	4150,128	24 088,80	$4\,d_2 - 5\,f_2$	II. Ordng. Groß. Gitter (8) Int. in I. Ordng. Schallenberger 4150,6

1) R. Grünter, Zeitschr. f. Photogr. **13**. S. 11. 1914.

Tabelle I (Fortsetzung).

Int.	λ_{Luft}	ν	Komb.	Bemerkung
1	4149,917	24 090,08	$4\,d_1 - 5\,f_2$	II. Ordng. Gr. Gitter
3 (10)	4149,897	24 090,20	$4\,d_1 - 5\,f_1$	II. Ordng. Gr. Gitter (20) Int. in Prismen-App. (10) Int. in I. Ordng. Schallenberger 4150,6
2 *u*	4142,15	24 135,23	$5\,f - 8\,f'$	Quarz-Prismen-App.
o u	4141,25	24 140,49	$5\,f - 8\,f''$	I. Ordng. Groß. Gitter
2 *u* Viol.	4140,21	24 146,54	$5\,f - 8\,f$ bis $8\,f$	Quarzprismen-Apparat
2 *u*	3980,56	25 115,03	$5\,d_1 - 8\,f$	Quarzprismen-Apparat
2 (15)	3713,103	26 924,01	$4\,p_1 - 5\,s$	Groß. Gitter III. Ordng. (15) Int. i. Prismenapp. Grünter 3713,6
1 (10)	3702,086	27 004,12	$4\,p_2 - 5\,s$	Groß. Gitter III. Ordng. (10) Int. i. Prismenapp. Grünter 3702,57
1 *u* Viol.	3658,3	27 327,4	$5\,f' - 9\,f''$ bis $9\,f$	Quarzprismen-Apparat
4 (15)	3612,352	27 674,92	$3\,d_2 - 4\,p_2$	III. Ordng. Groß. Gitter (15) Int. Prism. Grünter 3612,47
1	3601,916	27 755,09	$3\,d_2 - 4\,p_1$	III. Ordng. Großes Gitter
6 (20)	3601,623	27 757,35	$3\,d_1 - 4\,p_1$	III. Ordng. Großes Gitter (20) Int. Prism. Grünter 3601,74
1	3287,37	30 410,7	$5\,p_1 - 7\,d_2$	Quarzprismen-Apparat
·5	3283,11	30 449,9	$5\,p_2 - 7\,d_2$	„
1·5	2961,06	33 761,8	$4\,f - 6\,d$	„
2 *u*	2909,77	34 357,0	$4\,f - 6\,f$	„
10	2907,05	34 389,08	$4\,f_1 - 6\,f'$	Quarzprismen-Apparat Schallenberger 2907,4
3 *u*	2906,34 ?	34 397,4	$4\,f - 6\,f''$	Quarzprismen-Apparat Messung gestört durch 2907,05
9 *u*	2762,815	36 184,30	$4\,d_1 - 6\,f_1$	Quarzprismen-Apparat
1 *u*	2760,48	36 214,95	$4\,d - 6\,f'$	„
·5	2422,44	41 268,09	$4\,f_1 - 7\,d_1$	„
3 *u*	2400,33	41 648,24	$4\,f - 7\,f$	„
5 *u*	2398,98	41 671,64	$4\,f - 7\,f'$	„
·5	2398,76	41 675,54	$4\,f - 7\,f''$	„
3 *u*	2299,47	43 475,0	$4\,d - 7\,f$	„
0	2298,36	43 495,85	$4\,d - 7\,f'$	„
2 *u*	2213,56	45 162,0	$4\,p_1 - 5\,d$	„
1 *u*	2209,66	45 241,6	$4\,p_2 - 5\,d$	„
1	2154,635	46 396,99	$4\,f_1 - 8\,f'$	„
10	1935,83[1])	51 657,43	$3\,d_1 - 4\,f_1$	$\lambda_{\text{Vac.}}$ intn. nach C. Runge Ann. d. Phys. 55. S. 44. 1895

1) Von hier an $\lambda_{\text{Vac.}}$ intern.

Tabelle I (Fortsetzung.)

Int.	λ Luft	ν	Komb.	Bemerkung
10	1862,899	53 679,78	$3s - 3p_2$	Eigene Messung an Platt. von K. Wolff, Ann. d. Phys. 42. S. 825. 1913
10	1854,670	53 917,95	$3s - 3p_1$	
8	1605,7	62 277,4	$3p_2 - 3d_2$	λ Vac. aus Theodore Lyman, Astrophys. Journ. 35. S. 341. 1912 und R. A. Millikan, Proc. National Acad. of Sciences. 7. Nr. 10, S. 289. Okt. 1921
8	1611,9	62 037,2	$3p_1 - 3d_{1/2}$	
5	1384,2	72 243,9	$3p_1 - 4s$	
3	1379,6	72 484,9	$3p_2 - 4s$	
1	1352,8	73 920,8	$3d - 5f$	

Tabelle II.

Die Termfolgen im Spektrum des Al III.

n) $m =$	3	4	5	6	7	8	9
1) ms	229 453,99	103 291,41	58 817,61				
2) mp_2	175 774,11	85 821,74	51 023,50				
2) mp_1	175 536,11	85 741,61	50 984,35				
3) md_1[1])	113 498,96	63 668,73	40 578,47	28 079,62	20 573,62	15 712,57	
3) md_2[1])	113 496,68	63 667,45					
4) mf_2		61 841,94	39 578,65				
4) mf_1		61 841,56	39 578,53	27 484,47	20 193,01	15 461,87	
5) mf'			39 526,23	27 452,67	20 171,82	15 443,32	
5) mf''				27 446,67	20 166,47	15 438,2	12 198,8
N_{Al}/m^2	109 735,0	61 725,96	39 504,60	27 433,71	20 155,41	15 431,49	12 192,75

Die Folge $m\,d_1$ ist dargestellt durch:

$$(m\,d_1) = \frac{9\,N_{Al}}{[m + d_1 + \delta_1\,(m\,d_1)]^2}, \qquad \begin{aligned} N_{Al} &= 109735{,}0, \\ d_1 &= -0{,}0756964, \\ \delta_1 &= +2{,}02023 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

mit folgenden Abweichungen Δ beob. — ber.:

m	3	4	5	6	7	8
$m\,d_1$ beob.	113 498,96	63 668,73	40 578,47	28 079,62	20 573,62	15 712,57
Δ	− 4,14	− 0,09	+ 0,27	+ 0,18	+ 2,70	− 1,17
$\frac{1}{9}(m\,d_1)$ beob.	12 611,00	7 074,30	4 508,72	3 119,96	2 285,92	1 745,84
Δ	− 0,46	− 0,01	+ 0,03	+ 0,02	+ 0,30	− 0,13

1) $m\,d_1$ entspricht der stärkeren Linie, hat aber einen höheren Wert als $m\,d_2$, wie nach A. Fowler bei Mg II $3\,d_1 > 3\,d_2$ ist. Ebenso nach S. Datta, Proc. Roy. Soc. (A) 99. 1921, bei K I und nach K. W. Meissner $m\,f_1 > m\,f_2$ in der Bergm.-Serie des Cäsium. Diese Umkehrung bei kleiner Differenz $\Delta\,d_1$ ist anormal. Die Differenz $\Delta\,m\,f_1$ ist bei Al III wieder normal.

Die 4. und 5. Reihe geben die Termwerte $^1/_8\,(m\,d_1)$ und deren Abweichungen von derselben Formel, wenn in ihr der Faktor 9 unterdrückt ist. Diese Abweichungen sind so klein, wie sonst bei der Darstellung von Termfolgen eines Bogenspektrums durch die obige Formel von Ritz. Damit liegen sämtliche Termfolgen der Tab. II fest, da die Einordnung der Linien (Tab. I) des Spektrums Al III geschehen ist, wie die folgenden Tabellen beweisen.

Tabelle III.

Die Serien im Spektrum des Al III.

II. N.-S. $3\,p_i - m\,s$ $3\,p_1 = 175\,536{,}11$ $3\,p_2 = 175\,774{,}11$ $\Delta\,3\,p_i = 238{,}0$

	$m =$	3	4	5
p_1	λ Vac. beob.	1 854,670	1 384,2	(856,762 [1])
	ν beob.	53 917,95	72 243,9	116 718,50 . . .
	$m\,s$	229 454,06	103 292,21	58 817,61
p_2	λ Vac. beob.	1 862,899	1 379,6	860,019
	ν beob.	53 679,78	72 484,8	116 956,50 . . .
	$m\,s$	229 453,89	103 289,31	58 817,61

II. N.-S. $4\,p_i - m\,s$ $4\,p_1 = 85\,741{,}61$ $4\,p_2 = 85\,821{,}74$ $\Delta\,4\,p_i = 80{,}13$

	$m =$	4	5
p_1	λ Luft beob.	5 696,47	3 713,103
	ν beob.	17 549,87	26 924,01 . . .
	$m\,s$	103 291,48	58 817,60
p_2	λ Luft	5 722,65	3 702,086
	ν beob.	17 469,57	27 004,12 . . .
	$m\,s$	103 291,31	58 817,62

H.-S. $3\,s - m\,p_i$ $3\,s = 229\,453{,}99$

$m =$	3	4	5
λ Vac. beob.	1 854,670	695,834	560,319
ν beob.	53 917,95	143 712,38	178 469,64 . . .
$m\,p_1$	175 536,04	85 741,61	50 984,35
λ Vac. beob.	1 862,899	696,222	560,442
ν beob.	53 679,78	143 632,25	178 430,49 . . .
$m\,p_2$	175 774,21	85 821,74	51 023,50

1) Eingeklammerte Zahlen nicht beobachtet, aber nach den Gesetzen zu erwarten.

H.-S. $4s - m p_i$ $\quad 4s = 103\,291{,}41$

		3	4	5
beob.	$\lambda_{Vac.}$	1 384,2	5 697,05	1 911,788
	ν	72 243,9	17 549,87	52 307,06
	$m p_1$	175 535,3	85 741,54	50 984,35
beob.	$\lambda_{Vac.}$	1 379,6	5 724,24	1 913,219
	ν	72 484,8	17 469,57	52 267,91
	$m p_2$	175 776,21	85 821,84	51 023 50

I. N.-S. $3 p_i - m d_i$ $\quad 3 p_1 = 175\,536{,}11$ $\quad 3 p_2 = 175\,774{,}11$

			3	4
	ber.	$\lambda_{Vac.}$	1 611,937	893,916
p_1	ν		62 037,15	111 867,38
	$m d_1$		113 498,96	63 668,73
	ber.	$\lambda_{Vac.}$	1 611,878	893,905
p_1	ν		62 039,43	111 868,66
	$m d_2$		113 496,68	63 667,45
	ber.	$\lambda_{Vac.}$	1 605,718	892,008
p_2	ν		62 277,43	112 106,66
	$m d_2$		113 496,68	63 667,45

berechnete $\lambda_{Vac.}$ beob. 1611,9 u. 1605,7 Å.-E.

I. N.-S. $4 p_i - m d_i$ $\quad 4 p_1 = 85\,741{,}61$ $\quad 4 p_2 = 85\,821{,}74$

		3	4	5
	beob. λ_L	3 601,623	4 529,176	2 213,563
p_1	ν beob.	27 757,35	22 072,88	45 161,98
	$m d_1$	113 498,96	63 668,73	40 579,63
	beob. λ_L	3 601,916	4 528,911	
p_1	ν beob.	27 755,09	22 074,17	
	$m d_2$	113 496,70	63 667,44	
	beob. λ_L	3 612,352	4 512,535	2 209,664
p_2	ν beob.	27 674,92	22 154,28	45 241,64
	$m d_2$	113 496,66	63 667,46	40 580,10

		6	7	8
	$\lambda_{Vac.}$ ber.	1 734,244	1 534,497	1 427,979
p_1	ν	57 661,99	65 167,99	70 029,04
	$m d_1$	28 079,62	20 573,62	15 712,57
			$\lambda_{Vac.}$ ber.	
	$\lambda_{Vac.}$ ber.	1 731,838	1 532,611	1 426,347
p_2	ν	57 742,12	65 248,12	70 109,17
	$m d_2$	28 079,62	20 573,62	15 712,57

I. N.-S. $5p_1 - md_1$ $5p_1 = 50\,984{,}35$ $5p_2 = 51\,023{,}50$

		3	4	5
	ber. $\lambda_{Vac.}$	607,965	872,196	9 609,955
p_1	ν	164 483,31	114 653,08	10 405,88
	md_1	113 498,96	63 668,73	40 578,47
	ber. $\lambda_{Vac.}$	607,973	872, 206	
p_1	ν	164 481,03	114 651,80	
	md_2	113 496,68	63 667,45	
	ber. $\lambda_{Vac.}$	602,828	871,908	9 573,931
p_2	ν	164 520,18	114 690,95	10 445,03
	md_2	113 496,68	63 667,45	40 578,47

		6	7	8
	ber. λ_L	4 364,684	3 287,369	2 834,296 λ_L ber.
p_1	ν	22 904,73	30 410,73	35 271,78 . . .
	md_1	28 079,62	20 573,62	15 712,57
		4 364,59	3 287 368	λ_L beob.
		(4 357,2) [1]	3 283,114	
	ber. λ_L	4 357,237	3 283,141	2 831,153 λ_L ber.
p_2	ν	22 943,88	30 449,88	35 310,93 . . .
	md_2	28 079,62	20 573,62	15 712,57

Die anormale Lagerung der Satelliten (vgl. Anm. S. 151), ist beachtenswert.

Bergmann-Serie B.-S. $3d_1 - mf_1$ $3d_1 = 113\,498{,}96$ $3d_2 = 113\,496{,}68$

	$m =$	4	5	6
	ber. $\lambda_{Vac.}$	1 935,831	1 352,806	1 162,595
d_1	ν	51 657,40	73 920,43	86 014,49 . . .
	mf_1	61 841,56	39 578,53	27 484,47
	ber. $\lambda_{Vac.}$	1 935,845	1 352,809	
d_1	ν	51 657,02	73 920,31	
	mf_2	61 841,94	39 578,65	
	ber. $\lambda_{Vac.}$	1 935,930	1 352,850	1 162,625
d_2	ν	51 654,74	73 918,03	86 012,21 . . .
	mf_2	61 841,94	39 578,65	27 484,47
	$\lambda_{Vac.}$ beob.	1 935,83	1 352,8	

1) Durch Hg-Linie 4358,34 überdeckt.

B.-S. $4\,d_i - m\,f_i$ $\quad 4\,d_1 = 636\,68{,}73$ $\quad 4\,d_1 = 63\,667{,}45$

$m =$		5	6	7	8
	λ_L	4 149,897	2 762,817	2 299,427	[2 073,733
d_1	ν	24 090,20	36 184,26	43 475,72	48 206,86
	$m\,f_1$	39 578,53	27 484,47	20 193,01	15 461,87] . . .
	λ_L	4 149,917			
d_1	ν	24 090,08			
	$m\,f_2$	39 578,65			
	λ_L	4 150,138	2 762,916		
d_2	ν	24 088,80	36 182,98 . . .		
	$m\,f_2$	39 578,65	27 484,47		

obige λ beob. $\quad$ beob. 2 762,815 $\quad$ 2 299,47

B.-S. $5\,d_i - m\,f_i$ $\quad 5\,d_1 = 40\,578{,}47$

	4	5	6	7	8
ber. λ_L	4 701,670	[100 006	[7 634,981	4 904,088	3 980,307
d_1 ν	21 263,09	999,94	13 094,00	20 385,46	25 116,60
$m\,f_2$	61 841,56	39 578,53]	27 484,47]	20 193,01	15 461,87
ber. λ_L	4 701,588	100 018		beob. λ_L 4 903,7 (2 u)	3 980,56 (2 u)
d_2 ν	21 263,47	999,82			
$m\,f_2$	61 841,94	39 578,65			
beob.	4 701,65	λ vac.]			

H.-S. zur B.-S. $4\,f_i - m\,d_i$ $\quad 4\,f_1 = 61\,841{,}56$ $\quad 4\,f_2 = 61\,841{,}94$

$m =$	3	4	5	6	7	8
ber. λ vac.	1 935,831	[54 729,5	4 701,670[1])	2 961,052	2 422,453	[2 167,154
ν	51 657,40	1 827,17	21 263,09	33 761,94	41 267,94	46 128,99
$m\,d_1$	113 498,96	63 668,73]	40 578,47	28 079,62	20 573,62	15 712,57]
ber. λ vac	1 935,845	54 740,8		beob. 2 961,06	2 422,44	
ν	51 657,02	1 826,79				
$m\,d_1$	113 498,96	63 668,73				
ber. λ vac.	1 935,930	54 779,2	4 701,588			
ν	51 654,74	1 825,51	21 263,47			
$m\,d_2$	113 496,68	63 667,45]	40 578,47			

beob. λ vac. 1 935,83 $\quad$ λ_L beob. 4 701,65

H.-S. zur B.-S. $5\,f_i - m\,d_i$ $\quad 5\,f_1 = 39\,578{,}53$ $\quad 5\,f_2 = 39\,578{,}65$

	m	6	7	8
	ber. λ_L	[8 694,09	5 260,334	4 188,889
f_1	ν	11 498,91	19 004,91	23 865,96
	$m\,d_1$	28 079,62]	20 573,62	15 712,57
		beob. λ_L	5 260,91 (0 u)	4 188,88 (0)

1) Von hier an λ_L ber.

Kombinat.-Serie $4f_1 - mf_1$ $4f_1 = 61\,841{,}56$ $4f_2 = 61\,841{,}94$

m	5	6	7	8
ber. λ_L	4 490,493	2 909,756	2 400,313	2 155,440
ν	22 263,03	34 357,09	41 648,55	46 379,69 . . .
mf_1	39 578,53	27 484,47	20 193,01	15 461,87
ber. λ_L	4 490,441			Coincidiert mit $4f_1 - 8f'$
ν	22 263,29			
mf_2	39 578,65			
beob. λ_L	4 490,9 (2 u u)	2 909,77	2 400,33	2 154,8

Überbergmannserie $4f_i - mf'$ $4f_1 = 61\,841{,}56$ $4f_2 = 61\,841{,}94$

$m =$		5	6	7	8
	λ_L	4 479,968	2 907,067	2 399,093	2 154,577
f_1	ν	22 315,33	34 388,89	41 669,74	46 398,24 . . .
	mf'	39 526,23	27 452,67	20 171,82	15 443,32
	λ_L	4 479,891	2 907,043	2 399,070	2 154,560
f_2	ν	22 315,71	34 389,27	41 670,12	46 398,62 . . .
	mf'	39 526,23	27 452,67	20 171,82	15 443,32
beob.:		obige λ	2 907,05	2 398,98	2 154,635

Überbergmannserie $5f_i - mf'$ $5f_1 = 39\,578{,}53$ $5f_2 = 39\,578{,}65$

$m =$		6	7	8
	ber. λ_L	8 244,574	5 151,422	4 142,155
f_1	ν	12 125,86	19 406,71	24 135,21 . . .
	mf'	27 452,67	20 171,82	15 443,32
	ber. λ_L	8 244,493	5 151,391	4 142,136
	ν	12 125,98	19 406,83	24 135,33 . . .
	mf'	27 452,67	20 171,82	15 443,32
	beob. λ_L		5 150,86 (6 u)	4 142,15 (2 u u)

$5f' - 7f$ ber. 5171,272 beob. 5172,6 gestört d. Mg. 5172,70

Kombinationsserie $4d_i - mf'$ $4d_1 = 63\,668{,}73$

$m =$		5	6	7
	ber. λ_L	4 140,905	2 760,391	2 298,306
d_1	ν	24 142,50	36 216,06	43 496,91
	mf'	39 526,23	27 452,67	20 171,82
	beob.	4 141,25 (o u)	2 760,48 (1 u)	2 298,36 (o)

Kombinationsserie $5f' - md$ $5f' = 39\,526{,}23$

$m =$	7	8
ber. λ_L	5 274,850	4 198,086
ν	18 952,61	23 813,68
md	20 573,62	15 712,57
	?	4 199,0 (0.5) ?

Die Über-Über-Bergmannserie $5f - mf''$ $5f = 39\,526{,}23$

$m =$	6	7	8
ber. λ_L	8 276,174	5 163,914	4 150,276
ν	12 079,56	19 359,76	24 088,0
mf''	27 446,67	20 166,47	15 438,2
beob.	—	5 163,90 (7)	Coinc. m. 4150 stark

Kombinationsserie $4f - mf''$ $4f_1 = 61\,841{,}56$

$m =$	6	7	8
ber. λ_L	2 906,559	2 398,784	2 154,339
ν	34 384,89	41 675,09	46 403,36
mf''	27 446,67	20 166,47	15 438,2
beob.	2 906,34 (1) ?	2 398,76 (·5)	Coinc. m. 2 154,635

Kombinationsserie $5f - mf''$ $5f_1 = 39\,578{,}53$

	3	8
ber. λ_L	5 150,003	4 141,279
ν	19 412,06	24 140,33 . . .
mf''	20 166,47	15 438,2
beob.	Coinc. mit 5 150,9 (6u)	4 141,25 (ou)

Eine nach Viol. sehr unscharfe Linie $\lambda_L = 4140{,}21$ (2) $\nu = 24146{,}54$ ist wohl $5f - 8f^{III}$. Die Verbreiterung rührt wohl her von $5f - 8f^{IV}$. Dann wäre $8f^{III, IV} = 15431{,}99$. $9\,N_{Al/9^2}$ wäre 15431,49.

Eine weitere nach Viol. sehr unscharfe Linie $\lambda_L = 3658{,}3$ (1) $\nu = 27327{,}4$ ist wohl $5f' - 9f''$. Sie ergibt $9f'' = 12198{,}8$ gegen $9\,N_{Al/9^2} = 12192{,}75$. Ihre Unschärfe nach Violett rührt wohl her von den Linien $5f' - 9f^{III, IV, V}$.

$5f' - 8f^{III, IV}$ gibt $\lambda_L = 4149{,}18$, welche Linie durch die starke und im Prismenapparat breite Linie 4150 verdeckt wäre.

Zum Vergleich der Terme des Al III mit denen des Mg II und Na I und mit den reinen Wasserstofftermen werden die durch 9 dividierten Terme der Tab. II und die durch 4 dividierten Spektralterme von Mg II nach A. Fowler[1]) mit den Termen von Na I[2]) und den Werten N_{Al}/m^2 zusammengestellt in Tab. IV.

---

1) A. Fowler, Report on Series in Line Spectra. London, Fleetway Press 1922.

2) Nach Fowlers Seriensammlung auf intern. Å.-E. bezogen.

Tabelle IV.

Vergleich der Spektra Na I, Mg II, Al III.

	$(n)\ m =$	3	4	5	6	7	8	9
	N/m^2	12 192,78	6 858,44	4 389,40	3 048,19	2 239,49	1 714,61	
$m\ s$	Al III	25 494,89	11 476,82	6 535,29	(4218)			
(n_1)	Mg II	30 316,9	12 865,6	7 120,3	4 517,3	3 120,7	2 284,4	
	Na I	41 449,00	15 709,5	8 248,3	5 077,3	3 437,3	2 480,65	
	N/m^2	12 192,78	6 858,44	4 389,40	3 048,19	2 239,49	1 714,61	
$m\ p_1$	Al III p_1	19 504,01	9 526,85	5 664,93	(3758)			
(n_2)	Mg II p_1	21 376,6	10 154,0	5 949,6	3 909,2			
	Na I p_1	24 475,7	11 176,1	6 406,3	4 151,3	2 907,5	2 149,8	
	Al III	12 611,00	7 074,30	4 508,72	3 119,96	2 285,92	1 745,84	
$m\ d_1$	Mg II	12 444,3	6 988,8	4 461,6	3 091,6	2 267,4	1 732,9	
(n_3)	Na I	12 276,2	6 900,4	4 412,5	3 061,9	2 248,6	1 720,9	
	N/m^2	12 192,78	6 858,44	4 389,40	3 048,19	2 239,49	1 714,61	
	Al III		6 871,28	4 397,61	3 053,83	2 243,67	1 718,0	
$m\ f$	Mg II		6 866,8	4 394,3	3 051,2	2 241,4	1 715,9	
(n_4)	Na I		6 860,4	4 390,4	3 043 ?			
	N/m^2		6 858,44	4 389,40	3 048,19	2 239,49	1 714,61	
	Al III			4 391,80	3 050,30	2 241,31	1 715,92	
$m\ f'$	Mg II				3 048,7	2 239,4	1 714,8	
(n_5)	Na I			4 388,8 ?				
	N/m^2			4 389,40	3 048,19	2 239,49	1 714,61	
	Al III				3 049,64	2 240,72	1 715,36	1 355,4
$m\ f''$	Mg II							
(n_6)	Na I				3 046,3 ?			
	N/m^2				3 048,19	2 239,49	1 714,61	1 354,7
$m\ f^{III,IV}$	Al III						1 714,67	
$(n_7)(n_8)$	N/m^2						1 714,61	

Die Tab. IV vergleicht die stationären Zustände der Einfangung des 11ten Elektrons durch einen von 10 gebundenen Elektronen umgebenen Kern, der die Ladungen 11 (Na I), 12 (Mg II), 13 (Al III) enthält.

Die Termwerte gleicher Nummer m verhalten sich verschieden. Die Werte der s- und p-Terme nehmen in der Reihe Na I, Mg II, Al III ab, diejenigen der d-, f-, f'- usw. Terme nehmen zu. Hieraus und aus den Termbeträgen selber schließt man nach N. Bohr[1]) auf die Lagerung und Quantenzahlen der entsprechenden Bahnen.

1) N. Bohr, 3 Aufsätze über Spektren und Atombau. Sammlung Vieweg. Heft 56. 1922.

1. Sei Z die Ladung des Kerns und q die Zahl der innen vorhandenen Elektronenbahnen, so ist ein äußeres Elektron stärker gebunden, als wenn allein ein Kern der Ladung $Z - q$ vorhanden wäre, weil die Abschirmung der Kernladung durch die q inneren Elektronen nur für das Unendliche vollkommen ist, aber um so geringer ist, je näher dem Kernsystem die Bahn des äußeren Elektrons liegt. Dies ist die eine Ursache, aus der bei den Spektren die Termwerte größer sind als die Wasserstoffterme gl eicher Hauptquantenzahl oder Nummer m.

2. Eine zweite Ursache kräftigerer Wirkung entsteht nach Schrödinger[1]) und Bohr, wenn die elliptische Bahn des äußeren Elektrons durch die Bahnen der inneren Elektronen hindurch in große Kernnähe führt. Während außen nur die Unvollkommenheit der Abschirmung nach 1. die Bindung verstärkt, wirkt im Perihel z. B. bei einer 2_1-Bahn oder auch einer 3_1-Bahn fast die volle Kernladung Z. Der Termwert einer solchen Bahn kann sehr vergrößert sein. Dies ist nach Bohr der Fall für die s- und geringer auch noch für die p-Bahnen in den Spektren der Alkalien. Die Ursache 2. wirkt bei Na I am stärksten, weniger bei Mg II und am wenigsten bei Al III. Denn bei Na I unterliegt der äußere Teil der Bahn der Bindung durch die Ladung 1 (abgesehen von unvollständiger Abschirmung), der innerste einer Bindung durch fast den vollen Betrag von 11 Ladungen. Bei Al III wird der äußere Teil der Bahn durch mehr als die Ladung 3, der innerste durch die Ladung 13 gebunden. Die relative Verstärkung ist bedeutend geringer bei Al III. Daher nimmt der Wert $m\,s$ von Na I zu Al III stark ab, ist aber immer noch größer als der Wasserstoffterm gleicher Quantenzahl m. Da der höchste s-Term bei Al III bereits kleiner als $N/2^2$ ist, kann er nur dem Wert $N/3^2$ zustreben. Seine Hauptquantenzahl muß 3 sein. Es ist eine 3_1-Bahn. Ähnlich schließt Bohr aus den Termgrößen, daß die Bahn des größten p-Terms bei Natrium eine 3_2-Bahn sei. Obige Zahlen bestätigen durch ihre Abnahme von Na I zu Al III diesen Schluß.

Die Zunahme der Terme $m\,d$, $m\,f$ usw. in der Reihenfolge Na I—Al III zeigt, daß diese Bahnen zum wesentlichen Teile außen verlaufen. Bei größerem Werte $Z - q$ muß nämlich

1) E. Schrödinger, Zeitschr. f. Phys. 4, S. 347. 1921.

der Radius R der Bahn des äußeren Elektrons im Verhältnis zum Radius r der inneren Elektronenbahnen erheblich verkleinert werden.

Es ist bei Na I $r = \frac{e}{11-2-2{,}805}$ [1]), $R = \frac{e'}{1}$, $\frac{R}{r} = 6{,}2\,\frac{e'}{e}$;

bei Al III $r = \frac{e}{13-2-2{,}80}$, $R = \frac{e'}{3}$, $\frac{R}{r} = 2{,}7\,\frac{e'}{e}$.

Es folgt nach 1. eine geringere Abschirmung der Kernladung durch die inneren Elektronen, also stärkere Bindung durch das Kernsystem bei Al III als bei Na I. Der Gang der Termwerte führt also zum Schluß, daß die s- und p-Bahnen ins Innere eindringen, die d-, f- usw. Bahnen aber außerhalb liegen. Ferner erscheinen die von Bohr überlegten Quantenzahlen dieser Bahnen bestätigt.

Tabelle V.

Die Termdifferenzen Δp_i, Δd_i und Δf_i.

Die Differenzen $m\,p_2 - m\,p_1 = \Delta m\,p_i$

	$\Delta 3\,p_i$	$\Delta 4\,p_i$	$5\,\Delta p_i$	$\Delta 6\,p_i$
Na I	17,18	5,49	2,49	1,50
Mg II	91,55	30,5	14,1	7,6
	(5,329)	(5,555)	(5,663)	(5,07)
Al III	238	80,13	39,15	
	(13,86)	(14,59)	(15,74)	

Die Zahlen in Klammer bedeuten das Verhältnis zur Natriumdifferenz.

Die Differenzen $m\,d_1 - m\,d_2 = \Delta m\,d_i$

	$\Delta 3\,d_i$	$\Delta 4\,d_i$
Mg II	0,99	
Al III	2,28	1,28

Die Differenzen $m\,f_2 - m\,f_1 = \Delta m\,f_i$

	$\Delta 4\,f_i$	$\Delta 5\,f_i$
Al III	0,38	0,12

Die atomistische Verneunfachung der Wellenzahlen hat die bekannten Spektralgesetze der Bogenspektra der Alkalien

1) Die 11 = Ladung des Kerns, 2 = die Ladung der zwei innersten Elektronen, 2,805 die scheinbare Ladung der sieben übrigen in bezug auf das achte von ihnen.

in das Gebiet kürzester Wellenlängen verlegt. Auf Grund des Kombinationsprinzipes sind dort eine Reihe von Linien des Al III mit größter Genauigkeit nach absoluter Wellenlänge und Feinstruktur bekannt (Tab. III), um als Wellenlängennormalen Verwendung zu finden: ähnlich wie es schon in der Arbeit von Karl Wolff[1]) mit Linien von Zn I, Cd I, Hg I geschah.

Dafür sind andere Spektralgesetze aus dem fernsten Ultrarot, wo sie nur mit rohen Hilfsmitteln andeutungsweise beobachtet waren, ins Sichtbare und Ultraviolett verlegt und mit verfeinerter Methode analysiert. Früher[2]) geäußerte Vermutungen erweisen sich als richtig. Die Linie in der Nähe von $4\,\mu$, in den Bogenspektren der Alkalien und anderer Elemente von mir gefunden und genauer gemessen, ist $4f - 5f'$, diejenige in der Nähe von $7{,}4\,\mu$ ist $5f' - 6f''$. D. S. Roschdestwensky[3]) hat diese Beobachtungen schon in einer Weise diskutiert, die, wie die vorliegende Arbeit zeigt, durchaus richtig ist. Die hohe „atomistisch" erzeugte Dispersion trennt trotz geringer „technischer" Dispersion der Prismenapparate die Kombinationen der f, f', f'', f''' usw. Terme. Sie offenbart weiter die feinen Duplizitäten im d_i und f_i-Termdes „allgemeinen" Na I-Spektrum, welche im „speziellen" Na I-Spektrum keiner „technischen" Dispersion zugänglich sind.

Das Spektrum des Al II enthält vervierfachte Mg I-Terme. Das ultrarote Mg I-Spektrum ist 4fach dispergiert ins Sichtbare und Ultraviolett gerückt und offenbart Gesetze der Tripletts, welche bisher unvollkommen bekannt sind. Darüber und über die bekannten ins Schumanngebiet verlegten Triplettgesetze wird der Teil II dieser Arbeit handeln.

---

1) K. Wolff, Ann. d. Phys. 42. S. 825. 1913.

2) F. Paschen, Zur Kenntnis ultraroter Linienspektra III. Ann. d. Phys. 38. S. 733. 1910. Hervorhebung der Linien bei $4\,\mu$ und $7{,}4\,\mu$. Deutung derselben als $4f - N/5^2$ und $N/5^2 - N/6^2$.

3) D.S. Roschdestwensky, Verh. d. Opt. Institutes in Petrograd. II. Nr. 8.1921. Die richtige Diskussion war nach K. W. Meissners Kombinationen bei Cäsium möglich. Vgl. Paschen und Götze, „Seriensammlung". S. 66. 1922.

(Eingegangen 5. November 1922.)

11. *Über das Funkenspektrum des Rubidiums; von H. Reinheimmer.*

(Mitteilung aus dem Phys. Institut der Universität Bonn.)

Es handelt sich im folgenden um eine Messung des Funkenspektrums des Rubidiums zunächst oberhalb λ 3300 und um einen Vergleich dieses Spektrums mit demjenigen des Kryptons, dem es gemäß dem Sommerfeld-Kosselschen Verschiebungssatze[1]) entsprechen sollte, unter der Voraussetzung, daß wir im Funkenspektrum des Rb das Spektrum des einfach ionisierten Metalls vor uns haben.

1. Das Funkenspektrum des Rubidiums (Rb^+).

Das Spektrum ist bisher erst völlig unzureichend gemessen. Exner und Haschek[2]) benutzten Funken zwischen Kohleelektroden mit Rb-Salzen und fanden zwischen λ 4648 bis 2364 außer dem zweiten Glied der gewöhnlichen Hauptserie 50 serienlose Linien. Lockyer[3]) gibt zwischen λ 4776 bis 3940 insgesamt 17 Funkenlinien; Goldstein[4]) nennt das Funkenspektrum „Grundspektrum." Er erhält es in Entladungsröhren mit Salzen und gibt einige Linien an, deren Zusammenfallen mit Funkenlinien Scharbach[5]) nachweist. Nelthorpe[6]) variiert das Verfahren von Goldstein etwas und

1) A. Sommerfeld u. W. Kossel, Verh. d. D. phys. Ges. 21. S. 240. 1914.

2) F. Exner u. E. Haschek, Wellenlängentabellen, Wien 1902.

3) Sir N. Lockyer, Tables of wave-lenghts of enhanced lines etc. 1906, London.

4) E. Goldstein, Verh. d. D. phys. Ges. 9. S. 321. 1907; 12. S. 426. 1910.

5) P. Scharbach, Zeitschr. wiss. Photogr. 12. S. 145. 1913.

6) N. Nelthorpe, Astrophys. J. 41. S. 16. 1915.

weist unter den Linien des sogen. „Grundspektrums" alle stärkeren Funkenlinien von Exner u. Haschek nach. Eine bequeme Methode zur Herstellung der Funkenspektra verdankt man Gehlhoff[1]). Man benutzt nach seinem Vorgang Entladungsröhren mit Rb-Metall, die mit Helium von einigen mm Druck gefüllt sind. Ohne Kapazität und Funkenstrecke erhält man in der positiven Säule das gewöhnliche Serienspektrum, dabei im anodischen Glimmlicht die Nebenserien heller als die Hauptserie; im negativen Glimmlicht fand Gehlhoff die Nebenserien und das Funkenspektrum. Genauere Messungen hat Gehlhoff nicht veröffentlicht. Endlich hat Dunoyer[2]) Rubidiumdampf in einer evakuierten Quarzkugel untersucht unter Anregung durch ein elektrisches Wechselfeld (Spirale mit hochfrequentem Strom umgibt die Kugel). Dunoyer mißt bei geringer Dispersion zwischen λ 5525 u. 2294 etwa 230 Linien mit einer Genauigkeit von einigen Zehntel A.E. Es zeigt sich, daß fast alle von Exner u. Haschek und Lockyer gefundenen Funkenlinien sich unter denjenigen Dunoyers befinden. Ich bemerke noch, daß meine Aufnahmen schon fertig vorlagen, als ich die Arbeit Dunoyers kennen lernte.

Ich habe hier das Verfahren Gehlhoffs benutzt. Nach mannigfachen Vorversuchen und Aufnahmen mit geringer Auflösung, bei denen sich Erfahrungen über die relative Intensität der drei Spektra He, Rb u. Rb^+ ergaben, auf die ich noch zurückkommen werde, stellten sich die folgenden Bedingungen als günstig heraus: 1. Eine Röhre für Längsdurchsicht in der Götzeschen Form, 2. He ca. 3 mm Druck, 3. Temperatur des Heizofens, in dem sich die Röhre befindet, ca. 200°, 4. parallel zur Röhre ca. 0,01 M.F., 5. in Serie mit der Röhre eine Funkenstrecke von 8—10 mm, 6. mittlerer Induktor mit Hammerunterbrecher, 15 cm Schlagweite und einem Primärstrom von ca. 2 Amp. Hierzu sei bemerkt, daß der Rb-Dampf das Glas angreift, und daß es vorteilhafter ist, durch Anwendung geringerer Erregungsenergie die Lebensdauer der Röhren

1) G. Gehlhoff, Verh. d. D. Phys. Ges. 12. S. 963, S. 970. 1910.

2) L. Dunoyer, C. R. 173. S. 472. 1921.

zu verlängern, anstatt sie stark zu belasten. Die zu den Messungen benutzten Aufnahmen wurden mit einem großen Konkavgitter in der ersten Ordnung gemacht. In sechs Stellungen, die den Bereich λ 3300 bis 7320 umfassen und ineinander übergreifen, wurden wenigstens je zwei Aufnahmen gemacht. Als Normalen dienten Eisenlinien, die 1 Sekunde exponiert wurden, im Rot 6 Sekunden; das Rb-Spektrum wurde jedesmal einmal mit kurzer Expositionszeit (ca. 1 Stunde) und

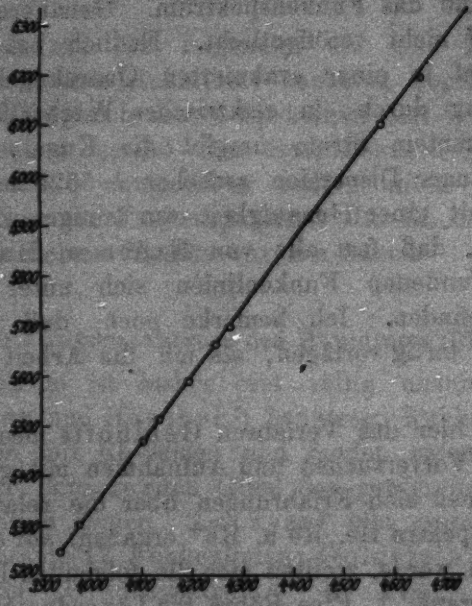


Fig. 1.

ein zweites Mal mit langer Expositionszeit (ca. 3 Stunden) aufgenommen.

Die Ausmessung und Berechnung der Wellenlängen geschah in der bekannten Weise. Zur Kontrolle dienten außerdem die mitphotographierten Heliumlinien. Starke Linien wurden durch Mittelbildung der Messung der Geister bestimmt. Ich habe die Gelegenheit benutzt, den Abstand der Geister zu prüfen. Fig. 1 gibt als Ordinate den Abstand der Geister, als Abszisse die λ. Man hat ungefähr eine Gerade, wie die folgende kleine Tabelle zeigt, in der $y = a\lambda + b$ gesetzt ist.

Dies liefert aus den beiden, in der Tabelle mit * bezeichneten Linien die Beziehung

$$y = 0{,}001\,343\,381\ \lambda - 0{,}047.$$

In der Tabelle fällt nur der letzte, extrapolierte Wert heraus, bei dem es sich auch um einen zufälligen Fehler handeln kann, da die fragliche Linie weniger scharf ist.

Tabelle 1.

x	y	
Hauptlinie	Entf. d. Geister	
	beob.	ber.
3940,568	5,247	5,247
3978,207	5,301	5,297
*4104,818	5,467	5,467
4136,125	5,511	5,509
4193,097	5,587	5,586
4244,436	5,660	5,655
4273,177	5,694	5,694
*4571,790	6,095	6,095
4648,562	6,188	6,198

Endlich sei noch bemerkt, daß von den Heliumlinien sich nur diejenigen des Systems von Einzellinien (orthogonales He), sowie die Hauptserienlinien des Dublettsystems ihrer Schärfe nach zur Kontrolle der Messungen eigneten, die Linien der zweiten Nebenserie waren unschärfer, diejenigen der I. N. S. gänzlich ungeeignet.

Zwischen λ 7320 und λ 3320 wurden im ganzen 142 Rb-Linien gemessen, darunter 12 Linien des Serien(Bogen)-Spektrums, und zwar in I. A.[1]) Die folgende Tabelle gibt die λ, ferner λ korrigiert aufs Vakuum[2]) und die entsprechenden ν, in der fünften Spalte auch die bisher bekannten Serienlinien unter den gemessenen.

Als Verunreinigung fand ich neben den beiden D-Linien nur 23 Argonlinien meist geringer Intensität, die normaler-

1) Normalen von St. John u. Babcock, Astrophys. J. 53. S. 260. 1922 und Burns, Meggers u. Merrill, Bull. Bur. of Stand. 13. S. 245. 1916.

2) Nach Meggers u. Peters, Sc. Pap. Bur. of Stand. Nr. 337. 1918.

Tabelle 2.

1.	2.	3.	4.	5.
Int	λ_{Luft}	λ_{Vakuum}	ν_{Vakuum}	Serien-bezeichnung
1	7316,505	7318,517	13663,97	
1	7280,041	7282,043	13732,41	$2p_2 - 3,5s$
2	7042,450	7044,389	14195,70	
1	6805,646	6807,521	689,64	
9	6775,062	6776,928	14755,95	
3	6560,837	6562,646	15237,76	
2	6555,625	57,432	249,87	
1	6498,814	6500,106	384,86	
6	6458,347	6460,128	479,57	
1	6310,040	6311,781	843,39	
1	6299,254	00,992	870,52	$2p_1 - 5d_2$
3	98,357	6300,095	15872,78	$2p_1 - 5d_1$
2	6206,344	6208,057	16108,10	$2p_2 - 5d_1$
2	6199,093	6200,804	126,94	
1	6159,648	6161,349	230,21	$2p_1 - 4,5s$
1	6070,776	6072,453	16467,81	$2p_2 - 4,5s$
0	5739,732	5741,320	17417,60	
2	5724,140	25,724	465,04	$2p_1 - 6d_1$
6	5699,159	5700,736	541,59	
1	53,793	5655,358	682,35	
2	47,795	49,359	701,12	$2p_2 - 6d_1$
6	5635,994	5637,554	17738,19	
6	5522,789	5524,319	18101,78	
4	5512,566	5514,093	135,35	
2	5481,590	5483,096	405,71	$2p_1 - 7d_1$
1	5362,672	5364,159	642,25	$2p_1 - 7d_2$
3	5270,503	5271,971	18968,24	
2	5164,592	5166,026	19357,24	
6	5152,094	5153,525	404,19	
0	5073,919	5075,329	19703,16	
5	4885,627	4886,987	20462,51	
3	4855,361	4856,713	590,06	
7	4782,871	4784,204	902,12	
1	76,410	77,741	930,39	
9	75,998	77,329	20932,30	
5	57,853	59,179	21012,03	
5	55,329	56,655	023,18	
5	4730,479	4731,798	133,62	
4	4659,320	4660,620	456,37	
8	48,562	49,859	506,03	
2	31,918	33,211	583,30	
5	22,447	23,737	627,53	
0	4603,818	4605,104	715,04	
0	4596,128	4597,411	751,37	
1	72,162	73,439	865,38	
10	71,790	73,067	21867,16	
5	40,771	42,040	22016,54	

Tabelle 2 (Fortsetzung).

1.	2.	3.	4.	5.
Int.	λ_{Luft}	λ_{Vakuum}	ν_{Vakuum}	Serien-bezeichnung
3	4533 824	4535,091	22050,27	
6	30,358	31,624	067,14	
4	19,071	20,334	122,26	
4	4493,949	4495,206	22245,92	
5	69,516	70,765	367,53	
5	40,130	41,372	515,57	
5	4377,150	4378,376	839,52	
4	46,996	48,214	22997,95	
1	46,582	47,800	23000,14	
1	16,949	18,159	158,02	
2	4306,299	4307,506	215,29	
0	4295,979	4297,183	271,06	
1	94,567	95,771	278,71	
1	94,362	95,566	279,82	
8	93,994	95,198	281,81	
1	93,484	94,688	284,58	
8	88,005	89,207	314,38	
1	73,703	74,902	392,35	
1	73,524	74,722	393,33	
8	73,176	74 374	395,24	
1	72,640	73,838	398,17	
0	71,085	72,288	406,69	
4	70,303	71,501	410,97	
0	67,028	68,225	428,94	
5	66,622	67,819	431,17	
1	49,085	50,277	527,88	
0	45,648	46,839	546,93	
1	44,981	46,172	550,62	
1	44,800	45,991	551,63	
10	44,436	45,627	553,65	
1	43,888	45,079	556,69	
0	27,222	28,407	649,57	
0	21,798	22,988	679,94	
1	15,556	16,739	715,01	$1{,}5\,s - 3\,p_2$
1	4201,851	4203,031	792,35	$1{,}5\,s - 3\,p_1$
1	4193,612	4194,790	839,10	
1	93,467	94,644	839,93	
9	93,097	94,274	842,03	
1	92,566	93,743	23845,05	
1	86,489	87,602	24168,59	
7	86,125	87,287	170,43	
1	04,823	05,977	354,74	
1	04,665	05,819	355,68	
8	4104,313	4105,467	357,76	
6	4083,927	4085,076	479,35	
0	48,989	50,129	690,57	
0	48,640	49,780	692,70	

Tabelle 2 (Fortsetzung).

1	2.	3.	4.	5.
Int.	λ_{Luft}	λ_{Vakuum}	ν_{Vakuum}	Serien-bezeichnung
5	4029,562	4030,697	24809,60	
0	06,289	07,417	953,73	
7	3978,207	3979,328	25129,87	
0	61,569	62,686	235,41	
1	41,099	42,210	366,48	
1	40,915	42,026	367,67	
10	40,568	41,679	369,90	
4	26,489	27,597	460,86	
3	22,259	23,366	488,32	
0	19,548	20,654	505,95	
1	3907,350	3908,453	585,57	
0	3872,837	3873,931	25813,57	
2	3860,796	3861,887	25894,03	
1	37,910	38,995	26048,48	
4	26,708	27,790	124,74	
5	3801,925	3803,000	295,08	
1	3797,276	3798,350	327,23	
1	97,170	98,244	327,96	
7	96,823	97,897	330,36	
1	96,393	97,467	333,34	
0	84,714	85,785	414,60	
3	46,381	47,442	684,87	
5	28,666	29,722	811,65	
1	3715,640	16,693	26905,64	
4	3699,622	3700,671	27022,13	
2	75,718	3676,761	197,85	
1	66,774	67,814	264,20	
4	63,859	64,899	285,88	
4	62,784	63,823	293,89	
0	47,616	48,651	407,39	
3	46,321	47,356	417,12	
1	40,225	41,259	463,03	
4	39,860	40,894	465,78	
0	36,831	37,864	488,66	
5	3600,678	3601,701	764,66	
1	3577,959	3578,977	27940,95	
0	57,800	58,812	28099,26	
2	41,216	42,224	230,85	
2	31,602	32,608	307,70	
3	3521,439	3522,442	389,40	
1	3492,765	3493,761	622,45	
2	61,574	62,562	28880,35	
1	39,340	40,322	29067,05	
0	34,263	35,244	110,01	
0	3415,648	3416,624	268,66	
2	3393,111	3394,081	463,06	
1	40,605	41,562	29926,12	
0	3321,545	3322,497	30097,85	

weise im Argonspektrum mit großen Intensitäten erhalten wurden, offenbar von Spuren von A im benutzten He herrührend. Eine vergleichende Tabelle mit den Messungen früherer Beobachter muß aus Raummangel an dieser Stelle unterdrückt werden. Dunoyer, der nur Zehntel Å.E. angibt, hat in dem von ihm gemessenen Bereich die meisten Linien. Doch scheint mir die Realität einiger derselben zweifelhaft. Die Linien von Exner und Haschek fand ich alle wieder. Differenzen in der Wellenlänge, die in einigen Fällen auftraten, erklären sich aus dem unscharfen Charakter der Linien bei Exner und Haschek, die mit Funken bei Atmosphärendruck arbeiteten. Der Vergleich mit den älteren Angaben von Lockyer, Scharbach, Nelthorpe, Goldstein bietet nur historisches und Detailinteresse und sei hier übergangen.

Aufmerksamkeit verdienen zunächst die Serienlinien des Bogenspektrums. Ich fand nur 12 von ihnen und zwar mit sehr geringer Intensität. Da diese Linien bei mir relativ scharf wurden, habe ich sie genau messen können. Sie sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 3.

Bogenlinien von Rubidium.

Hauptserie.

Int.	λ_{Luft}	ν_{Vakuum}	Serienbez.	
1	4215,556	23715,01	$1,5s - 3p_2$	
1	4201,851	23792,35	$1,5s - 3p_1$	
		I. Nebenserie.		
1	6299,254	15870,52	$2p_1 - 5d_2$	$2p_2 - 2p_1 = 237,58$
2	6298,357	15872,78	$2p_1 - 5d_1$	
3	6206,344	16108,10	$2p_2 - 5d_2$	
	—	—	$2p_1 - 6d_2$	
2	5724,140	17465,04	$2p_1 - 6d_1$	
2	5647,795	17701,12	$2p_2 - 6d_2$	
	—	—	$2p_1 - 7d_2$	
2	5431,590	18405,71	$2p_1 - 7d_1$	
1	5362,672	18642,25	$2p_2 - 7d_2$	
		II. Nebenserie.		
1	7280,041	13732,41	$2p_2 - 3,5s$	
1	6159,648	16230,21	$2p_1 - 4,5s$	$2p_2 - 2p_1 = 237,60$
1	6070,776	16467,81	$2p_2 - 4,5s$	

Das Paar 4201/4215 erscheint auch in der Röhre selbstumgekehrt, und zwar nur mit der Intensität 1. Aus der zweiten Nebenserie ergibt sich der Dublettabstand $2p_2 - 2p_1$ gleich 237,66 in guter Übereinstimmung mit der ersten Nebenserie. Hier konnte ich die schwache Komponente $2p_1 - 5d_2$ nachweisen und messen, was bisher anscheinend noch nicht geschehen ist. Sie liefert $2p_2 - 2p_1 = 237{,}58$.

Für die übrigbleibenden 130 Linien des Funkenspektrums sind bisher keine Gesetzmäßigkeiten bekannt. Nach der Theorie ist eine Analogie zwischen dem Bau des Bogenspektrums des Kryptons und dem Funkenspektrum des Rubidiums zu erwarten. Indes ist bisher der Bau des Kryptonspektrums noch nicht aufgeklärt. Endlich fehlen vorläufig noch die Wellenlängen des Funkenspektrums des Rubidiums unterhalb 3300 und für beide zu vergleichende Spektra eine Untersuchung des Zeemaneffektes.

Indes ist ein vorläufiger Vergleich doch möglich, bis die im Gang befindliche Untersuchung des Ultraviolett weiter geführt ist.

Mit Rücksicht auf den bekannten Bau des Neonspektrums und die Regelmäßigkeit, die in jeder Vertikalen des Systems der Elemente gilt, kann man zunächst einen Vergleich zwischen dem Spektrum des Neon und demjenigen des Rb^+ durchführen, indem man annimmt, daß der Bau des Kryptonspektrums demjenigen des Neons ähnlich ist. Da bei Neon jedenfalls 10p-Terme, bei Argon 18 bekannt sind, so ist anzunehmen, daß auch bei Rb^+ eine große Zahl von p-Termen sich vorfinden.

Der hier durchgeführte Vergleich läuft nun darauf hinaus, daß sich zeigen läßt, daß die Linien des Neonspektrums sich in ganz bestimmter Weise in ein Schema einordnen lassen, das in Vertikal- und Horizontalreihen immer die gleichen $\Delta\nu$ ergibt und daß andererseits für 103 unter den 130 gemessenen Rb^+-Linien dieselbe Anordnung möglich ist.

In dem folgenden Schema sind die Schwingungszahlen so angeführt, daß von links nach rechts die Zahlen wachsen und dabei sowohl zwischen zwei Horizontalreihen, wie zwischen zwei Vertikalreihen stets die gleichen Differenzen auftreten. Die Horizontaldifferenzen, (), sind in diesem Schema die $2p_i - 2p_k$. Zwischen den 3 Linien $2p_i - 3d_j$; $2p_k - 3d_j$; $2p_i - 3d_j$ treten

Tabelle 4.

Nebenserien (Schema).

$2p_1 - 3d_6$	$(3d_6 - 3d_5)$	$2p_1 - 3d_5$.	$2p_1 - 3d_1$	$(3d_1 - 2s_5)$	$2p_1 - 2s_5$
$(2p_2 - 2p_1)$		$(2p_2 - 2p_1)$.	$(2p_2 - 2p_1)$		$(2p_2 - 2p_1)$
$2p_2 - 3d_6$	$(3d_6 - 3d_5)$	$2p_2 - 3d_5$.	$2p_2 - 3d_1$	$(3d_1 - 2s_5)$	$2p_2 - 2s_5$
$(2p_3 - 2p_2)$		$(2p_3 - 2p_2)$.	$(2p_3 - 2p_2)$		$(2p_3 - 2p_2)$
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	. ⟶
.	.	.	.	.	.
$2p_9 - 3d_6$	$(3d_6 - 3d_5)$	$2p_9 - 3d_5$.	$2p_9 - 3d_1$	$(3d_1 - 2s_5)$	$2p_9 - 2s_5$
$(2p_{10} - 2p_9)$		$(2p_{10} - 2p_9)$.	$(2p_{10} - 2p_9)$		$(2p_{10} - 2p_9)$
$2p_{10} - 3d_6$	$(3d_6 - 3d_5)$	$2p_{10} - 3d_5$.	$2p_{10} - 3d_1$	$(3d_1 - 2s_5)$	$2p_{10} - 2s_5$

$(2s_5 - 2s_4)$	$2p_1 - 2s_4$.	$2p_1 - 2s_1$	$(2s_1 - 4d_6)$	$2p_1 - 4d_6$	$(4d_6 - 4d_5)$
	$(2p_2 - 2p_1)$.	$(2p_2 - 2p_1)$		$(2p_2 - 2p_1)$	
$(2s_5 - 2s_4)$	$2p_2 - 2s_4$.	$2p_2 - 2s_1$	$(2s_1 - 4d_6)$	$2p_2 - 4d_6$	$(4d_6 - 4d_5)$
	$(2p_3 - 2p_2)$.	$(2p_3 - 2p_2)$		$(2p_3 - 2p_2)$	
.	.	.	.	.	.
⟶ .	.	.	.	.	. ⟶
.	.	.	.	.	.
$(2s_5 - 2s_4)$	$2p_9 - 2s_4$.	$2p_9 - 2s_1$	$(2s_1 - 4d_6)$	$2p_9 - 4d_6$	$(4d_6 - 4d_5)$
	$(2p_{10} - 2p_9)$.	$(2p_{10} - 2p_9)$		$(2p_{10} - 2p_9)$	
$(2s_5 - 2s_4)$	$2p_{10} - 2s_4$.	$2p_{10} - 2s_1$	$(2s_1 - 4d_6)$	$2p_{10} - 4d_6$	$(4d_6 - 4d_5)$

$2p_1 - 4d_5$	$2p_1 - 3s_5$	$(2p_1 - 3s_4)$	$2p_1 - 3s_4$.	$2p_1 - 5d_6$
$(2p_2 - 2p_1)$	$(2p_2 - 2p_1)$		$(2p_2 - 2p_1)$.	$(2p_2 - 2p_1)$
$2p_2 - 4d_5$	$2p_2 - 3s_5$	$(3s_5 - 3s_4)$	$2p_2 - 3s_4$.	$2p_2 - 5d_6$
$(2p_3 - 2p_2)$	$(2p_3 - 2p_2)$		$(2p_3 - 2p_2)$.	$(2p_3 - 2p_2)$
.	.	.	.	.
⟶ .	.	.	.	.
.	.	.	.	.
$2p_9 - 4d_5$	$2p_9 - 3s_5$	$(3s_5 - 3s_4)$	$2p_9 - 3s_4$.	$2p_9 - 5d_6$
$(2p_{10} - 2p_9)$	$(2p_{10} - 2p_9)$		$(2p_{10} - 2p_9)$.	$(2p_{10} - 2p_9)$
$2p_{10} - 4d_5$	$2p_{10} - 3s_5$	$(3s_5 - 3s_4)$	$2p_{10} - 3s_4$.	$2p_{10} - 5d_6$

$2p_1 < 2p_2 < 2p_9 \ldots < 2p_{10}$
$3d_1 < 3d_2 \ldots\ldots < 3d_6$
$2s_1 < 2s_2 \ldots\ldots < 2s_5$
$4d_1 < 4d_2 \ldots\ldots < 4d_6$
$3s_1 < 3s_2 \ldots\ldots < 3s_5$

p-Term 10fach
s-Term 5fach
d-Term 6fach

Tabelle 5.

Hauptserien (Schema).

$1s_1 - 2p_{10}$	$(1s_2 - 1s_1)$	$1s_2 - 2p_{10}$	$(1s_3 - 1s_2)$	$1s_3 - 2p_{10}$	$(1s_4 - 1s_3)$
$(2p_{10} - 2p_9)$		$(2p_{10} - 2p_9)$		$(2p_{10} - 2p_9)$	
$1s_1 - 2p_9$	$(1s_2 - 1s_1)$	$1s_2 - 2p_9$	$(1s_3 - 1s_2)$	$1s_3 - 2p_9$	$(1s_4 - 1s_3)$
$(2p_9 - 2p_8)$		$(2p_9 - 2p_8)$		$(2p_9 - 2p_8)$	
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
$1s_1 - 2p_2$	$(1s_2 - 1s_1)$	$1s_2 - 2p_2$	$(1s_3 - 1s_2)$	$1s_3 - 2p_2$	$(1s_4 - 1s_3)$
$(2p_2 - 2p_1)$		$(2p_2 - 2p_1)$		$(2p_2 - 2p_1)$	
$1s_1 - 2p_1$	$(1s_2 - 1s_1)$	$1s_2 - 2p_1$	$(1s_3 - 1s_2)$	$1s_3 - 2p_1$	$(1s_4 - 1s_3)$

Tabelle 5 (Fortsetzung).

$1s_4 - 2p_{10}$	$(1s_5 - 1s_4)$	$1s_5 - 2p_{10}$
$(2p_{10} - 2p_9)$		$(2p_{10} - 2p_9)$
$1s_4 - 2p_9$	$(1s_5 - 1s_4)$	$1s_5 - 2p_9$
$(2p_9 - 2p_8)$		$(2p_9 - 2p_8)$
.	.	.
.	.	.
.	.	.
$1s_4 - 2p_3$	$(1s_5 - 1s_4)$	$1s_5 - 2p_3$
$(2p_3 - 2p_1)$		$(2p_3 - 2p_1)$
$1s_4 - 2p_1$	$(1s_5 - 1s_4)$	$1s_5 - 2p_1$

$1s_1 < 1s_2 < 1s_3 \ldots < 1s_5$ p-Term 10fach
$2p_1 < 2p_2 < 2p_3 \ldots < 2p_{10}$ s-Term 5fach

die Differenzen $2p_k - 2p_i$; $2p_l - 2p_k$ auf $(i < k < l)$. Das Charakteristische ist, daß diese Differenzen immer in derselben Reihenfolge vorkommen, nämlich in Tab. 4 von oben nach unten gelesen $2p_3 - 2p_1$; $2p_3 - 2p_2$; $2p_4 - 2p_3 \ldots 2p_{10} - 2p_9$, und sich häufig im Spektrum wiederholen. Die Vertikaldifferenzen, (), welche geringere Bedeutung haben, sind: $m\,d_i - n\,d_k$; $m\,d_i - n\,s_k$; $m\,s_i - m\,s_k$.

Die Differenzen $2p_i - 2p_k$ treten aber noch ein zweites Mal im Spektrum auf und zwar zwischen den ersten Gliedern der Hauptserien. Zwischen den 3 Linien $1s_j - 2p_i$; $1s_j - 2p_k$; $1s_j - 2p_l$ $(i < k < l)$ haben wir die Differenzen $2p_i - 2p_k$; $2p_k - 2p_l$. Wiederum finden sich also die gleichen Differenzen $2p_i - 2p_k$, wie in obiger Gruppe, aber diesmal in umgekehrter Reihenfolge, falls man wieder von kleineren zu größeren Wellenzahlen fortschreitet. Neben der Gruppe in Tab. 4 muß sich daher noch eine zweite Gruppe aufstellen lassen, wie Tab. 5 schematisch andeutet, die nur die ersten Glieder der Hauptserien enthält und in der als Horizontaldifferenzen wieder die $2p_i - 2p_k$ auftreten, aber in umgekehrter Reihenfolge wie in Tab. 4. In Tab. 5 sind diese Differenzen von oben nach unten gelesen: $2p_{10} - 2p_9$; $2p_9 - 2p_8$; $2p_8 - 2p_7 \ldots 2p_3 - 2p_1$. Die Vertikaldifferenzen in Tab. 5 sind die $1s_i - 1s_k$. Bei Aufstellung der in Tab. 4 und 5 wiedergegebenen Gruppen ist zunächst von jeglichem Auswahlprinzip abgesehen. In Wirklichkeit kommen nicht alle in den Tabellen verzeichnete Termkombinationen vor, sondern das Schema weist erhebliche Lücken auf, die durch das Auswahlprinzip der inneren Quantenzahlen bedingt sind.

Bei Betrachtung obiger Anordnung des Neonspektrums steht zunächst nichts der Auffassung im Wege, daß es sich hier um ein System aus 10 Teilserien handelt. Genau wie zwischen den 3 Teilserien eines Triplettnebenseriensystems 2 konstante Differenzen auftreten, die sich bei jedem Glied des Nebenseriensystems wiederholen, so haben wir hier zwischen den 10 Teilserien 9 konstante Differenzen, die bei jedem Glied des Systems auftreten. Ebenso wie das erste Glied einer Triplethauptserie umgekehrt gelagert ist wie sämtliche Glieder der Nebenserien, so ist hier das erste Glied der Hauptserie umgekehrt gelagert, wie die Glieder der Nebenserien. Nur zwei Punkte sind es, die gegen diese Auffassung sprechen. Erstens ist bei Dublett- und Triplettserien der s-Term stets einfach, während Paschen bei Neon 4 s-Terme findet und zweitens läßt sich die Auswahlregel für innere Quantenzahlen, wie sie bei Dublett- und Triplettsystemen gilt, nicht formal auf ein System von 10 Serien erweitern. Hier setzt nun die Arbeit von Landé[1]) ein, welcher auf Grund der Zeemanzerlegung der Neonlinien zeigt, daß die 10 p-Terme des Neon aus einer Anzahl von Triplett- und Einfachtermen bestehen. Dadurch ist einerseits die Mehrfachheit des s-Terms erklärt, da zu jedem Einfach- und Triplettsystem je ein s-Term gehört und anderseits ist jetzt die Anwendung der Auswahlregel für innere Quantenzahlen auch bei Neon möglich und dort als gültig erwiesen. So läßt sich zeigen, daß die in dem Schema Tab. 4 und 5 auftretenden Lücken reell sind, d. h. durch das Auswahlprinzip gefordert werden.

Es ist nun in der Tat gelungen, einen großen Teil der beobachteten Linien des Rb^+ in zwei Gruppen einzuordnen wie Tab. 4 und 5. Die gefundenen Gruppen sind in Tab. 6 und 7 wiedergegeben. Es wurden 9 Differenzen gefunden, die sich häufig wiederholen und stets in derselben Reihenfolge auftreten. In Tab. 6 sind diese Differenzen im Mittel, wenn man von kleineren zu größeren Wellenzahlen fortschreitet:

2464,98; 158,40; 1255,95; 560,27; 2488,23; 2724,31; 1043,48; 121,56; 2542,84.

In Tab. 7 treten dieselben Differenzen, nur in umgekehrter

1) A. Landé, Phys. Zeitschr. 22. S. 417. 1921.

Tabelle 6.

Horizontale Differenzen			2462,98 158,40 1255,95			560,27 2488,28 2724,31		1043,48 121,56 2542,84	
					13663,97 (1) 2462,97 16126,94 (2		1815,60	15479,57 (6) →	
					—			—	
14195,70 (2) 560,25	493,94	14689,64 (1) 560,28		2851,95	17541,59 (6) 560,19		1815,65	19357,24 (2)	3921,47
14755,95 (9) —	493,92	15249,87 (2) 2488,32 17738,19 (6)		2851,91 2851,87	18101,78 (6) 2488,28 20590,06 (3)			— —	
—		2724,32 20462,51 (5) 1043,52		2851,82	2724,27 23314,33 (8) 1043,43		1815,54	25129,87 (7)	
21012,03 (5) 121,59	494,00	21506,03 (8) 121,50		2851,73	24357,76 (8) 121,59			— —	
21133,62 (5)	493,91	21627,53 (5) 2542,00 24170,43 (7)		2851,82 2851,70	24479,35 (6) 2542,78 27022,13 (4)		1815,68	26295,03 (5) —	
→		—			19404,19 (6) 2462,97			→	
—		21865,38 (1)		1,78	21867,16 (10)			—	
—		—			—			—	
23278,71 (1) 560,39	1,11	23279,82 (1) 560,11		1,99	23281,81 (8) 560,22		2,77	23284,58 (1) 560,47	
23839,10 (1) 2488,18	0,83	23839,93 (1) 2488,08		2,10	23842,03 (9) 2488,33		3,02	23845,05 (1) 2488,29	1521,48
26327,28 (1)	0,73	26327,96 (1)		2,40	26330,36 (7)		2,98	26338,34 (1)	
—		—			—			—	
—		—			30097,85 (0)				
→		20930,39 (1) 2462,94		1,81	20932,20 (9) 2463,04			—	
23392,35 (1) 158,27	0,98	23393,33 (1) 158,30		1,91	23395,24 (8) 158,41		2,98	23398,17 (1) 158,52	
23550,62 (1)	1,01	23551,63 (1)		2,02	23553,65 (10) 1255,95		3,04	23556,69 (1)	
—		—			24809,60 (5) 560,33			—	
25366,48 (1)	1,19	25367,67 (1)		2,28	25369,90 (10)			—	
—		—			—			—	

Tabelle 7.

Horizontale Differenzen		2542,76 121,95 1043,29	2724,42 2488,16 560,16	1256,15 158,48 2462,97	
				— →	
—		—		—	
—		—		—	
—		—		—	
—		18968,24 (3)	4031,90	23000,14 (1)	
		2488,13		2488,18	
21023,18 (5)	433,19	21456,37 (4)	4031,95	25488,32 (3)	636,42
560,12		560,17		560,16	
21583,30 (2)	433,24	22016,54 (5)	4031,94	26048,48 (1)	636,39
1256,22					
22839,52 (5)		—		—	
158,48					
22997,95 (4)	433,22	23431,17 (5)	4031,86	27463,03 (1)	636,23
2462,91		2462,91		2463,09	
25460,86 (4)	433,22	25894,08 (2)	4032,04	29926,12 (1)	
→		—		— →	
—		—		—	
—		—		—	
—		—		—	
—		—		—	
26124,74 (4)	289,86	26414,60 (0)	491,04	26905,64 (1)	388,25
560,13				560,40	
26684,87 (3)		—		27465,78 (4)	
1256,08					
27940,95 (1)	289,90	28230,85 (2)		—	
158,31		158,55			
28099,26 (0)	290,14	28389,40 (3)	490,95	28880,35 (2)	388,31
→		19703,16 (0)		—	
		2542,76			
—		22245,92 (4)	1281,96	23527,88 (1)	
		121,61		121,69	
—		22367,53 (5)	1282,04	23649,57 (0)	
		1043,44		1043,13	
—		23410,97 (4)	1281,78	24692,70 (0)	
				2724,42	
—		—		27417,12 (3)	
27293,89 (4)	1328,56	28622,45 (1)		—	
—		—			
29110,01 (1)					
158,65					
29268,66 (0)					

Tabelle 8.

27264,20 (0)	1043,50	28307,70 (2)
27285,88 (4)	121,51	27407,39 (0)
25585,57 (1)	2462,93 + 158,51 + 1256,05	29463,06 (2)
20902,12 (7)	1043,42 + 121,61	22067,14 (6)
22050,27 (3)	1043,42 + 121,61	23215,29 (2)
23271,06 (0)	2542,51	25813,57 (0)

Reihenfolge auf, wenn man wieder von kleineren zu größeren Wellenzahlen übergeht, nämlich:

2542,76; 121,65; 1043,29; 2724,42; 2488,16; 560,16; 1256,15; 158,48; 2462,97.

Tab. 8 enthält noch einige Linien, zwischen denen ebenfalls die in Tab. 7 und 8 vorkommenden Differenzen vorhanden sind. Da aber hier jedesmal eine dritte Anschlußlinie fehlt, läßt sich noch nicht entscheiden, in welcher der beiden Gruppen diese Differenzen unterzubringen sind.

In dieser Weise gelingt es somit, von den 130 gemessenen Funkenlinien 103 einzuordnen.

Die in beiden Folgen auftretenden Differenzen sind offenbar die $2p_i - 2p_k$. In der Tatsache, daß im Funkenspektrum des Rubidium eine so hohe Mannigfaltigkeit des p-Terms auftritt, liegt offensichtlich eine Analogie mit den Edelgasen vor, und damit ist, wenn auch zunächst nur qualitativ, eine Bestätigung des Sommerfeldschen Verschiebungssatzes gegeben. Weitere Aufschlüsse über das Rubidiumfunkenspektrum sind von einer Untersuchung der Zeemanzerlegung der Rubidiumfunkenlinien zu erwarten.

Serien sind bisher nicht nachgewiesen. Aufeinanderfolgende Glieder einer Serie finden sich in den horizontalen Reihen der Nebenseriengruppe, wie aus Tab. 4 ersichtlich ist. Will man daher nach Serien suchen, so muß man in einer der beiden aufgestellten Gruppen in horizontaler Richtung vorgehen. Der beobachtete Spektralbereich scheint aber nicht ausgedehnt genug zu sein, um drei oder mehr Glieder einer Serie zu enthalten. Erst eine Erweiterung der Gruppen nach Ultraviolett hin wird das Auffinden von Serien ermöglichen. Offenbar enthält der beobachtete Spektralbereich nur die Anfangsglieder der Funkenserien. In der Tat ist ja zu erwarten, daß die Funkenserien des Rubidium sich über einen viel größeren Spektralbereich hin erstrecken, als etwa die

Serien des Neon; erstens weil Rubidium eine höhere Atomnummer hat als Neon und zweitens wegen des Auftretens von $4N$ im Zähler der Serienformeln bei Funkenspektren. Dies geht schon daraus hervor, daß bei Neon die Summe der 9 Differenzen $2p_i - 2p_k$, d. h. die Differenz $2p_{10} - 2p_1$, 4713 cm^{-1} beträgt, während bei Rubidium die Summe obiger 9 ermittelten Differenzen sich auf 13358 cm^{-1} beläuft. Dabei ist es nicht ausgeschlossen, daß noch nicht alle Differenzen ermittelt sind, daß also bei Rubidium die Mannigfaltigkeit des p-Terms noch größer als 10 ist. Die Ausdehnung des beobachteten Spektralbereiches scheint aber nicht auszureichen, um ein Auffinden weiterer Differenzen zu ermöglichen.

Die Brauchbarkeit der letzten Schlüsse wird noch erhöht durch den Umstand, daß es Hrn. Sommer in Bonn geglückt ist, in analoger Weise gleichzeitig mit mir ähnliche Gruppen konstanter $\Delta\nu$ in den Spektren des Cs^+ und des Xenon nachzuweisen. Man findet bei Sommer zugleich eine Ausmessung des Funkenspektrums des Cäsium.

Aus äußeren Gründen erscheint die Arbeit von Hrn. Sommer, auf die hier verwiesen sein möge, gleichzeitig an anderer Stelle.

Bonn, im Februar 1923.

(Eingegangen 1. März 1923.)

12. *Über die sogenannten Geister der Spektralgitter; von C. Runge.*

H. A. Rowlands Theorie der „Geister" erklärt nicht nur die in der Nähe der Hauptlinien auftretenden, sondern, wie ich zeigen will, auch die von Th. Lyman beobachteten, Rowland noch unbekannten Geister, die an ganz anderen Stellen des Spektrums auftreten und sich ganz anders verhalten.

Rowlands Theorie beruht auf der Annahme, daß die Furchen des Gitters nicht ganz an der richtigen Stelle liegen, so zwar, daß die fehlerhafte Verteilung der ersten m Furchen sich genau so bei den folgenden Gruppen von je m Furchen wiederholt.

Bezeichnen wir mit d den Unterschied $AP_2B - AP_1B$ des optischen Weges von der Lichtquelle A über zwei einander benachbarte Furchen P_1, P_2 bis zu irgendeiner Stelle B des Spektrums, so beruht bekanntlich die Wirkung des Gitters darauf, daß d für je zwei benachbarte Furchen denselben Wert erhält. Mit der Änderung der Lage von B im Spektrum ändert sich auch der Wert von d, so daß wir eine Stelle des Spektrums durch den Wert bezeichnen können, den d dort hat. Geht von der Lichtquelle einfarbiges Licht von der Wellenlänge λ aus, so entstehen namhafte Lichtwirkungen nur an den Stellen des Spektrums, wo $d = 0, \pm\lambda, \pm 2\lambda, \ldots$ ist, weil dort die Wellen, die über die verschiedenen Furchen laufen, mit gleicher Phase eintreffen. Die Stelle $d = 0$ ist das direkte Bild der Lichtquelle, die Stellen $d = \pm\lambda$ sind die Spektra erster Ordnung, $d = \pm 2\lambda$ die der zweiten Ordnung usf. An einer beliebigen Stelle des Spektrums erhalten wir nämlich, wenn

$$a\cos(\nu t) \qquad (\nu = 2\pi c/\lambda,\ c \text{ die Lichtgeschwindigkeit})$$

die Lichtbewegung bedeutet, die über die erste Furche an

die betreffende Stelle des Spektrums gelangt und n die Zahl der Furchen ist, die Lichtbewegung

$$a\cos(\nu t)+a\cos(\nu t+\alpha)+\ldots a\cos\left(\nu t+(n-1)\alpha\right) \quad (\alpha=2\pi d/\lambda)$$

oder, was dasselbe ist

$$\frac{a\sin(n\alpha/2)}{\sin\alpha/2}\cos\left(\nu t+(n-1)\alpha/2\right).$$

Die Amplitude $\frac{a\sin(n\alpha/2)}{\sin\alpha/2}$ [1] nimmt, wenn n sehr groß ist, seitlich von $d=0,\ \pm\lambda,\ \pm 2\lambda,\ \ldots$ sehr rasch ab, so daß wir an diesen Stellen scharfe Maxima der Intensität erhalten. a ist längs des Spektrums veränderlich, aber langsam, so daß es in einem nicht zu großen Stück des Spektrums als konstant betrachtet werden kann.

Rowland nimmt nun an, daß die Furchen gegen ihre ideale Lage verschoben sind, derart, daß das Licht, das über die $k+1^{te}$ Furche an eine Stelle des Spektrums gelangt, nicht durch

$$a\cos(\nu t+k\alpha)$$

dargestellt wird, sondern durch

$$a\cos\left(\nu t+k\alpha+f(k)\alpha\right),$$

wo $f(k)$ ein kleiner echter positiver oder negativer Bruch ist, der von Furche zu Furche variieren kann.

Die gesamte Lichtbewegung wird dann durch den reellen Teil von

$$a\sum e^{(\nu t+k\alpha)i}e^{f(k)\alpha i} \qquad \text{(Summe über } k=0,1,2\ldots n-1)$$

dargestellt.

Da $f(k)$ eine sehr kleine Zahl ist, so kann man die Entwicklung

$$e^{f(k)\alpha i}=1+f(k)\alpha i+\ldots$$

unbedenklich hinter dem zweiten Gliede abbrechen [2] und schreiben

$$a\,e^{\nu t i}\sum e^{k\alpha i}\left(1+f(k)\alpha i\right).$$

---

1) Es sind hier auch negative Amplituden zugelassen.

2) H. A. Rowland macht diese Vernachlässigung nicht, sondern führt die Rechnung nach Entwicklung von $f(k)$ in eine Fouriersche Reihe für jedes Glied dieser Reihe mit Besselschen Funktionen durch. Es wird dadurch nichts Wesentliches gewonnen, das Verständnis aber erschwert.

Wenn nun $f(k)$ eine periodische Funktion des Index k ist, d. h. wenn die fehlerhafte Lage der Furchen sich gruppenweise wiederholt, so daß nach je m Furchen wieder dieselben Abweichungen auftreten, so wird $f(k)$ in eine Fouriersche Reihe entwickelt werden können

$$f(k) = a_0 + a_1 \sin(k\,2\pi/m + \beta_1) + a_2 \sin(2k\,2\pi/m + \beta_2) + \dots$$

Da es sich nur um m diskrete Werte von $f(k)$ handelt, so brauchen wir nur eine endliche Anzahl von Gliedern, um $f(k)$ darzustellen ($m/2+1$ oder $(m+1)/2$ je nachdem m gerade oder ungerade ist).

Setzen wir diese Entwicklung oben ein, so erhalten wir außer der Hauptlichtbewegung, die durch den reellen Teil von

$$a\,e^{(\nu t + \alpha_0)i} \sum e^{k\alpha i}$$

dargestellt ist und mit dem oben betrachteten Ausdruck

$$a\,\frac{\sin(n\,\alpha/2)}{\sin(\alpha/2)} \cos\left(\nu t + (n-1)\,\alpha/2\right)$$

in der Amplitude übereinstimmt, noch eine Reihe von andern. Aus dem s^{ten} Gliede $a_s \sin(s\,k\,2\pi/m + \beta_s)$ entspringt der reelle Teil von

$$\sum_k a\,e^{\nu t i}\,e^{k\alpha i}\,a_s\,\alpha\,i \sin(s\,k\,2\pi/m + \beta_s)$$

$$= \frac{a\,a_s\,\alpha}{2}\,e^{(\nu t + \beta_s)i} \sum_k e^{k(\alpha + s\,2\pi/m)i}$$

$$+ \frac{a\,a_s\,\alpha}{2}\,e^{(\nu t - \beta_s)i} \sum_k e^{k(\alpha - s\,2\pi/m)i},$$

also zwei Lichtbewegungen mit den Amplituden

$$\frac{a\,a_s\,\alpha}{2}\,\frac{\sin n(\alpha/2 + s\pi/m)}{\sin(\alpha/2 + s\pi/m)} \quad \text{und} \quad \frac{a\,a_s\,\alpha}{2}\,\frac{\sin n(\alpha/2 - s\pi/m)}{\sin(\alpha/2 - s\pi/m)}.$$

Jedem Gliede der Fourierschen Entwicklung entsprechen demnach *zwei* Lichtbewegungen, die zu der Hauptbewegung hinzutreten. Wenn n ein großes Vielfaches von m ist, so fallen die Amplituden jedes dieser Terme auch des Hauptgliedes für Werte seitlich von der Stelle, wo der Nenner verschwindet, so rasch ab, daß wir nur an den Stellen, wo diese Nenner verschwinden, namhafte Intensitäten erhalten, also bei

$$\alpha/2 = \mu\pi, \quad \mu\pi \pm \pi/m, \quad \mu\pi \pm 2\pi/m, \quad \dots$$

oder

$$d = \mu\lambda, \quad \mu\lambda \pm \lambda/m, \quad \mu\lambda \pm 2\lambda/m, \quad \dots$$

wobei μ eine ganze Zahl bedeutet. Bei $d = \mu\lambda$ liegt die Hauptlinie im Spektrum μ^{ter} Ordnung, bei $d = \mu\lambda \pm \lambda/m$ links und rechts von der Hauptlinie liegen die ersten Geister, bei $d = \mu\lambda \pm 2\lambda/m$ die zweiten Geister usw. Die Amplitude der ersten Geister im Verhältnis zu der der Hauptlinie ist $a_1 \mu\pi$, der zweiten Geister $a_2 \mu\pi$ usw. Die Geister sind nach dieser Theorie symmetrisch zur Hauptlinie sowohl nach Lage wie nach Intensität. Das stimmt mit den Beobachtungen so ziemlich überein; allerdings ist eine gewisse Unsymmetrie manchmal wahrnehmbar, die kaum auf Rechnung der Veränderlichkeit von a gesetzt werden kann. Nach der Formel ist ferner die Amplitude der Ordnung μ des Spektrums proportional. Auch das findet seine Bestätigung.

Die Zahl m ist durch die Zahl der Furchen gegeben, die auf eine ganze Umdrehung der Schraube kommen, die bei der Teilung des Gitters den Schlitten vorwärts bewegt, und beträgt bei manchen einige Hundert, bei manchen einige Tausend. Fehler in der Einteilung des Schraubenkopfes müssen sich nach jeder vollen Umdrehung der Schraube wiederholen. Die Intensitäten der Geister nach ihrer Reihenfolge von der Hauptlinie aus sind proportional $a_1^2, a_2^2, \ldots$ Bei mehreren Gittern, die ich kenne, ist der vierte Geist wesentlich stärker als der zweite und dritte. Das würde heißen, daß in der periodischen Funktion $f(k)$ die Periode $m/4$ stärker vertreten ist, was wahrscheinlich durch die Art zu erklären ist, wie der Schraubenkopf in Teile geteilt wird, d. h. daß dabei eine Viertelumdrehung eine besondere Rolle spielt.

Die Abweichung der Furchen von ihrer idealen Lage sei nun nicht durch $f(k)\alpha$, sondern durch eine Summe $(f(k) + f_1(k))\alpha$ gegeben und $f_1(k)$ sei eine Funktion, die auch periodisch wie $f(k)$, deren Periode m_1 auch groß, aber von der Periode m von $f(k)$ abweicht. Es soll also $f_1(k + m_1) = f_1(k)$ sein. Innerhalb der Periode, d. h. für $k = 0, 1, 2, \ldots$ bis $m_1 - 1$ soll ferner die Funktion eine kleine Periode, z. B. $m_2 = 5$ haben, die aber kein aliquoter Teil von m_1 sein soll, also $f_1(k + 5) = f_1(k)$ für $k = 0, 1, \ldots m - 4$, aber $f_1(m_1) = f(0)$, $f_1(m_1 + 1) = f_1(1)$ usw. und nicht $f_1(m_1) = f_1(m_1 - 5)$. Für $k = 0, 1, 2 \ldots m_1 - 1$, wo nur fünf diskrete Werte von $f_1(k)$ in Betracht kommen, die sich periodisch wiederholen, reichen wir mit drei Gliedern

$$c_0 + c_1 \sin(k\,2\pi/5 + \gamma_1) + c_2 \sin(2k\,2\pi/5 + \gamma_2)$$

aus, um $f_1(k)$ darzustellen. c_0 beeinflußt, wie oben gezeigt ist, die Amplitude der Lichtbewegung nicht.

Die beiden Sinusglieder haben wir nun in eine Fouriersche Reihe zu entwickeln, indem wir uns ihren Wellenzug mit der relativ zu $m_2 = 5$ großen Periode m_1, die nicht durch 5 teilbar ist, wiederholt denken. In dieser Entwicklung werden nur diejenigen Glieder

$$a_s \sin(k\, s\, 2\pi/m_1 + \beta_s)$$

mit namhafter Intensität vertreten sein, für die s den Werten $m_1/5$ und $2m_1/5$ nahe kommt.[1])

Ein solches Glied in der Entwicklung von $f(k)$ führt nach dem Obigen im Spektrum zu den Amplituden

$$\frac{a\, a_s\, \alpha}{2} \frac{\sin n(\alpha/2 + s\pi/m_1)}{\sin(\alpha/2 + s\pi/m_1)} \quad \text{und} \quad \frac{a\, a_s\, \alpha}{2} \frac{\sin n(\alpha/2 - s\pi/m_1)}{\sin(\alpha/2 - s\pi/m_1)}.$$

---

1) Das folgt aus den Ausdrücken:

$$a_s \cos\beta_s = \frac{2}{m_1} \int_0^{m_1} \left(c_1 \sin(k\, 2\pi/5 + \gamma_1) + c_2 \sin(k\, 2\pi/5 + \gamma_2)\right) \sin(k\, s\, 2\pi/m_1)\, dk,$$

$$a_s \sin\beta_s = \frac{2}{m_1} \int_0^{m_1} \left(c_1 \sin(k\, 2\pi/5 + \gamma_1) + c_2 \sin(k\, 2\pi/5 + \gamma_2)\right) \cos(k\, s\, 2\pi/m_1)\, dk,$$

wo

$$\int_0^{m_1} 2\sin(k\, 2\pi/5 + \gamma_1) \sin(k\, s\, 2\pi/m_1)\, dk = \int_0^{m_1} \cos\left(k\, 2\pi(1/5 - s/m_1) + \gamma_1\right) dk$$

$$- \int_0^{m_1} \cos\left(k\, 2\pi(1/5 + s/m_1) + \gamma_1\right) dk$$

$$= \frac{\sin(m_1\, 2\pi/5 + \gamma_1) - \sin\gamma_1}{2\pi} \left(\frac{1}{1/5 - s/m_1} - \frac{1}{1/5 + s/m_1}\right)$$

$$= \frac{2}{\pi} \frac{s}{m_1} \frac{\sin(m_1\, \pi/5) \cos(m_1\, \pi/5 + \gamma_1)}{(1/5)^2 - (s/m_1)^2},$$

$$\int_0^{m_1} 2\sin(k\, 2\pi/5 + \gamma_1) \cos(k\, s\, 2\pi/m_1)\, dk$$

$$= \frac{\cos(m_1\, 2\pi/5 + \gamma_1) - \cos\gamma_1}{2\pi} \left(\frac{1}{1/5 - s/m_1} - \frac{1}{1/5 + s/m_1}\right)$$

$$= -\frac{2}{\pi} \frac{s}{m_1} \frac{\sin(m_1\, \pi/5) \sin(m_1\, \pi/5 + \gamma_1)}{(1/5)^2 - (s/m_1)^2}$$

und analog für die andern beiden Integrale.

Bei dem großen Werte von n erhalten wir somit nur an solchen Stellen namhafte Intensität, wo $\alpha/2 + s\pi/m_1$ oder $\alpha/2 - s\pi/m_1$ ein ganzes Vielfache von π, d. h. wo $d = \lambda(\mu \pm s/m_1)$ und gleichzeitig s/m_1 nahezu gleich 1/5 oder nahezu gleich 2/5 ist, d. h. wir erhalten symmetrisch zu beiden Seiten einer in μ^{ter} Ordnung auftretenden Hauptlinie $d = \mu\lambda$ je zwei Gruppen von Geistern. Eine Gruppe in den Abständen $\lambda s/m_1$, wo s/m_1 nahezu gleich 1/5 und eine zweite Gruppe in den Abständen $\lambda s/m_1$, wo s/m_1 nahezu gleich 2/5.

Diese Stellen werden in der Tat beobachtet. So ist z. B. bei einem von Meggers und Kiess untersuchten Gitter $m = 375$, $m_1 = 298$, $m_2 = 5$, m ist die Periode der Schraube und die nach dieser verteilten Fehler rufen die Geister im Abstand $\pm\lambda/375$, $\pm 2\lambda/375$ ... zu beiden Seiten der Hauptlinie hervor. Ihre Intensität nimmt von der Hauptlinie aus alsbald ab. Die Periode $m_1 = 298$ in Verbindung mit der Periode $m_2 = 5$ innerhalb jeder Gruppe von 298 Furchen veranlaßt die Lymanschen Geister. Sie liegen an den Stellen des Spektrums, wo

$$d = \mu\lambda \pm s\lambda/298.$$

Dabei erhält s die Werte, für die $s/298$ den Brüchen 1/5 und 2/5 nahe kommt. Das sind die Werte

$s = 58, 59, 60, 61$ für $s/298$ nahe gleich 1/5,
$s = 118, 119, 120, 121$ für $s/298$ nahe gleich 2/5.

Es ergeben sich z. B. nach der Formel $d = (2 - s/298)\lambda$ für $s = 61, 60, 59, 58$ für d/λ die Werte

1,795302, 1,798658, 1,802013, 1,805369,

während von Meggers und Kiess beobachtet sind:

1,795348, 1,798680, 1,802016, 1,805352.

Die Abweichungen entsprechen der Genauigkeit der Beobachtungen.

Obgleich es möglich ist, auf diese Weise die Lage der Lymanschen Geister auf Abweichungen der Furchen von ihrer idealen Lage zurückzuführen[1]), so ist dies doch keines-

1) Auch ihre Intensitätsverteilung stimmt, soweit die Angaben von W. F. Meggers und C. C. Kiess reichen, mit der abgeleiteten Formel überein, insofern, als die Intensität innerhalb einer Gruppe von Lymanschen Geistern um so geringer ist, je weiter sich s/m_1 von 1/5 oder 2/5 entfernt.

wegs die einzig mögliche Hypothese, um sie zu erklären. Die periodisch wiederkehrenden Fehler brauchen nämlich gar nicht in den Abweichungen der Furchen von ihrer idealen Lage zu liegen, sie können sich ebensowohl auf die Tiefe der Furchen oder überhaupt auf ihre Querprofile beziehen.

Denken wir uns z. B. auf einem vollkommen richtig geteilten Gitter eine Gruppe von fünf aufeinanderfolgenden Furchen m mal wiederholt, so können wir uns die Amplitude der Lichtbewegung an irgendeiner Stelle des Spektrums als ein Produkt zusammengesetzt denken

$$a \frac{\sin(5\alpha/2)}{\sin(\alpha/2)} \cdot \frac{\sin(5m\alpha/2)}{\sin(5\alpha/2)},$$

wo a die Amplitude des Lichtes ist, das von einer Furche herrührt,

$$a \frac{\sin(5\alpha/2)}{\sin\alpha/2}$$

die Amplitude, die von einer Gruppe von 5 Furchen herrührt, und das ganze Produkt die Amplitude ist, die von der m fachen Wiederholung dieser Gruppe herrührt. Wir können das Gitter so auffassen, als ob es nur m Furchen enthielte und die Amplitude in der Form schreiben

$$A \frac{\sin m\alpha'/2}{\sin\alpha'/2},$$

wo A die Amplitude ist, die von der zu einer Furche zusammengefaßten Gruppe von 5 Furchen herrührt und $\alpha' = 5\alpha$. Die Spektren der verschiedenen Ordnungen liegen dann bei $d' = \mu\lambda$, wo aber d' hier den 5 fachen Wert hat $d' = 5d$, weil wir jetzt die Gruppe von 5 Furchen als eine zählen. Das Spektrum 5ter Ordnung $d' = 5\lambda$ liegt an der Stelle $d = \lambda$, wo das Spektrum 1ter Ordnung der einfach gezählten Furchen liegt. Die Spektra 1ter bis 4ter Ordnung treten nicht in die Erscheinung, weil an diesen Stellen A verschwindet.

Wenn wir uns nun denken, daß die Gruppen von fünf Furchen zwar, was die Lage der Furchen betrifft, ganz richtig gezogen sind und sich auch exakt wiederholen, daß aber innerhalb jeder Gruppe das Querprofil der fünf Furchen nicht dasselbe ist, so würde der Wert von A nicht mehr durch

$$a \frac{\sin(5\alpha/2)}{\sin(\alpha/2)}$$

gegeben werden und könnte an den Stellen der Spektren 1ter bis 4ter Ordnung von Null verschiedene Werte annehmen. Wenn z. B. in jeder Gruppe die fünfte Furche fehlte, so würde A den Wert haben:

$$a \frac{\sin(4\alpha/2)}{\sin(\alpha/2)}$$

und die Gesamtamplitude würde durch

$$a \frac{\sin(4\alpha/2)}{\sin\alpha/2} \cdot \frac{\sin(5m\alpha/2)}{\sin(5\alpha/2)}$$

dargestellt sein.

Man kann dieses Gitter also in zweifacher Weise auffassen. Als ein Gitter mit m-Furchen, die genau einander gleich, aber so beschaffen sind, daß die Spektren 5ter, 10ter Ordnung besonders stark sind oder als ein Gitter mit $5\,m$-Furchen, bei dem durch den periodischen Fehler jeder fünften Furche Geister hervorgerufen sind.

Denken wir uns nun dies Gitter von $5\,m$-Furchen um weitere r-Furchen vergrößert, die aber selbst kein Licht zurückwerfen mögen, und nun das ganze Gitter m_1 mal wiederholt, so erhalten wir für das so entstandene Gitter an irgendeiner Stelle des Spektrums die Amplitude

$$A \frac{\sin(5m\alpha/2)}{\sin(5\alpha/2)} \cdot \frac{\sin\left(m_1(5m+r)\alpha/2\right)}{\sin\left((5m+r)\alpha/2\right)}.$$

Der letzte Faktor hat nur beträchtliche Werte, wo $(5m+r)\alpha$ ein Vielfaches von π ist, d. h. $(5m+r)d$ ein ganzes Vielfaches von λ ist und in unmittelbarer Nähe davon (für eine Änderung

$$\Delta d = \frac{\lambda}{m_1(5m+r)}$$

sinkt er schon auf Null herab). Der vorletzte Faktor hat nur beträchtliche Werte, wo 5α ein Vielfaches von π ist, d. h. $5d$ ein ganzes Vielfaches von λ ist und in einer etwas weiteren Umgebung davon (für eine Änderung $\Delta d = \lambda/5m$ sinkt er auf Null herab). d muß also sehr viel genauer einen der Werte $\mu\lambda \pm s\lambda/(5m+r)$ annehmen als einen der Werte $s'\lambda/5$, damit das Produkt einen beträchtlichen Wert habe.

Wir kommen daher den richtigen Werten von d sehr nahe, wenn wir sagen, es soll

$$d = \mu\lambda \pm s\lambda/(5m + r)$$

und gleichzeitig genähert

$$d = s'\lambda/5$$

sein.

Diese Ableitung für die Lymanschen Geister setzt, wie man sieht, in der Lage der Furchen keine Fehler voraus, während bei der Rowlandschen Betrachtung gerade solche Lagenfehler zur Erklärung herangezogen wurden. Das Wesentliche beider Erklärungen besteht darin, daß bei den Lymanschen Geistern zwei Perioden auftreten, eine kleine Periode von drei oder fünf Furchen oder dergleichen und einer großen Periode, die *nicht durch die erste teilbar* ist. Ob die sich periodisch wiederholenden Fehler in den Abständen der Furchen oder in irgendeiner andern sich gleichmäßig wiederholenden Unregelmäßigkeit liegen, macht für die Geister keinen Unterschied. Es wäre interessant, herauszufinden, auf welchen Fehlern der Teilmaschine diese Perioden beruhen.

Göttingen, im Januar 1923.

(Eingegangen 20. Januar 1923.)

13. *Über die relative Intensität der K-Linien in Röntgenspektren;*
von Manne Siegbahn und August Žáček.

Einleitung. Durch Untersuchungen von Webster u. a. wissen wir, daß die Linien der Röntgenspektren sich in eine Zahl von Gruppen einteilen lassen, die die Eigenschaft besitzen, daß beim Überschreiten einer gewissen Minimalspannung sämtliche Linien einer solchen Gruppe auf einmal erscheinen. Ferner wissen wir, daß diese Minimalspannung den Anforderungen der Quantentheorie genügt, indem die Frequenz ν sämtlicher Gruppenlinien der folgenden Bedingung gehorcht:

$$eV \gtrless h.\nu,$$

wo V die betreffende Minimalspannung bezeichnet und e und h, wie üblich, Elementarladung und Plancksche Konstante sind.

Aus den genannten Untersuchungen scheint auch hervorzugehen, daß die relative Intensität der verschiedenen Linien einer Gruppe bei weiterer Erhöhung der Spannung konstant bleibt. Indirekt dürfte vielleicht auch geschlossen werden, daß diese relative Intensität von der Stromdichte an der Antikathode unabhängig ist.

Endlich sei auf das Gesamtresultat der Untersuchung über die Linienspektren, zusammengestellt mit den bisherigen Ergebnissen der Forschungen über die Absorptionsfrequenzen, hingewiesen. Aus diesem kann gefolgert werden, daß die Zahl der Gruppen sind: in der K-Reihe 1, in der L-Reihe 3, in der M-Reihe 5 und in der N-Reihe wahrscheinlich 7.

Die bis jetzt angeführten Gesetzmäßigkeiten sind bei den Untersuchungen über solche Röntgenspektrallinien gewonnen, welche dem „einfach ionisierten Atom“ entsprechen, d. h. wo die Erregung der Atome durch die Herausnahme nur *eines einzigen* Elektrons aus dem inneren Energieniveau herbei-

geführt wird. Außer diesem Typus von Linien gibt es auch, wie mehrfach gezeigt wurde, eine andere Art von Linien, die die Heraushebung von zwei oder mehreren Elektronen aus den inneren Elektronengruppen voraussetzen, um erregt werden zu können. Auf diesen Zusammenhang hat wohl zuerst Wentzel ausdrücklich hingewiesen und mit quantitativer Prüfung des experimentellen Materials stützen können. Die Aussonderung dieser sogenannten Funkenlinien von den oben besprochenen „Bogenlinien" begegnet im allgemeinen keiner größeren Schwierigkeit, weil wir jetzt — besonders dank den systematischen Untersuchungen von Coster — beinahe sämtliche Bogenlinien in ein Niveauschema einreihen können. Die übrigen Linien können wir also dem mehrfach ionisierten Atom zuschreiben.

Die hier gegebenen Versuchsresultate beziehen sich nur auf einige Linien der ersten Art, und zwar der bis jetzt am sichersten bekannten Gruppe: der *K*-Gruppe. Der Zweck der vorliegenden Arbeit war außerdem, eine photographisch-photometrische Methode für relative Intensitätsmessungen in den Röntgenspektren zu prüfen.

Die Methodik. Die bisherigen Angaben der relativen Intensität der Röntgenspektrallinien sind, wie es in der gewöhnlichen Spektroskopie üblich ist, durch okulare Schätzung der Schwärzung der betreffenden Linien gewonnen, und zwar wurde bei den von dem Lunder-Institute früher mitgeteilten Messungen der Wellenlängen jeder Linie eine Intensitätsschätzung zwischen 0 und 10 angegeben. Hierbei bedeutet 10 also die größte Intensität — entsprechend den α_1-Linien — und 0 die eben noch wahrzunehmende Linienintensität.[1])

Eine solche Schätzung hat selbstverständlich eine sehr beschränkte Bedeutung und gibt wohl nicht mehr als die Reihenfolge der verschiedenen Linien in betreff ihrer Intensität. Da aber jetzt die Theorie der Röntgenspektren soweit fortgeschritten ist, daß man schon aus der Wahrscheinlichkeit der den Linien zugehörigen Übergänge numerische Angaben über die Intensitäten der Linien zu geben imstande ist, muß man

1) Vgl. die zusammenfassende Tabelle am Ende des Berichtes im Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 13. Heft 3. 1916.

auch versuchen, experimentelle Daten von mehr befriedigender Natur zu erreichen, als die eben erwähnten rohen Schätzungen.

Was in dieser Beziehung schon vorliegt, ist sehr dürftig. Nur einige vereinzelte Beobachtungen mit Hilfe der Ionisationsmethode verdienen hier erwähnt zu werden. Trotzdem mit dieser Methode in gewissen Fällen befriedigende Bestimmungen sicherlich erhalten werden können, wurde dieselbe hier nicht gewählt. Der Grund hierfür war einfach die wohlbekannte Tatsache, daß der größte Teil der Röntgenspektren nur im Vakuum untersucht werden kann, und daß daher die Ionisationsmethode im allgemeinen nicht gut brauchbar ist.

Gegenüber der Verwendung einer photographisch-photometrischen Methode für quantitative Messungen lassen sich gewiß Einwände erheben, aber es schien uns, daß dieser Weg hier beinahe der einzig zu betretende war. Glücklicherweise liegen auch in vielen Beziehungen die Verhältnisse hier viel günstiger, als in der gewöhnlichen Optik, und wir glauben daher, daß unsere mit dieser Methode gewonnenen Resultate von Wert sind. Daß diese Methode für die Bestimmung von Absorptionsvermögen der ganz langwelligen Röntgenstrahlung außerordentlich leistungsfähig ist, wie eine gleichzeitig in diesem Institut ausgeführte Untersuchung zeigt, sei nebenbei bemerkt.

Die Anordnung der Aufnahmen erhellt aus Fig. 1a. *ABCD* stellt die Spektralplatte dar. Dicht vor dieser wird eine zirkulare Metallscheibe mit Ausschneidungen aufgestellt und bei der Aufnahme von geeigneter Geschwindigkeit in Rotation versetzt. Da die Röntgenröhre mit Wechselspannung betrieben wird, bekommt die Spektralplatte in jeder Zeiteinheit eine gewisse Zahl von Strahlungseindrücken. In der Zeit zwischen diesen Lichtimpulsen wird dagegen die Platte nicht belichtet. Das Vorbeirotieren der Sektorenscheibe hat dann zur Folge, daß an verschiedenen Stellen längs der Spektrallinie eine verschiedene Anzahl von Lichtimpulsen eintreffen. Die Linien

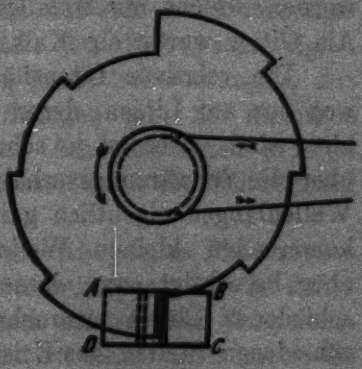


Fig. 1.

an der entwickelten Platte haben daher eine treppenförmige Intensitätsverteilung.

Die Bestimmung der relativen Intensität zweier Linien geschieht dann durch photometrisches Aufsuchen von Stellen gleicher Schwärzung an den zwei Linien eventuell mittels Interpolation. Um wieviel jede Linie an den betreffenden Stellen abgeschwächt wurde, kann ja aus den Ausschnitten an der Sektorscheibe am entsprechenden Platz leicht bestimmt werden.

Für die Beurteilung der Methode ist von Wichtigkeit zu erwähnen, daß die Spektrallinien, welche in dem vorliegenden Teil der Untersuchung zum Gegenstand der Messung herangezogen wurden, wahrscheinlich eine kleinere Wellenlängenausdehnung hatten, als der Spaltweite entspricht, d. h. die an der Spektralplatte erscheinende Linie hat dieselbe Breite wie der Spalt. Leider war es nötig, mit verhältnismäßig kleiner Spaltweite zu arbeiten, weil die betreffenden Linien, die $K\alpha$-Linien, sehr nahe aneinander liegen. Der Wellenlängenunterschied beträgt nur etwa 0,004 Å.-E. Selbstverständlich mußte die Spaltweite genügend klein gewählt werden, damit die Linien ganz getrennt erhalten wurden.

Der benutzte Spektrograph war ein Vakuumspektrograph, der früher von dem einen von uns[1]) beschrieben worden ist. Während der Untersuchung wurden verschiedene Röntgenröhren benutzt. Für die Messungen sind nur die Platten benutzt worden, welche mit Metallglühkathodenröhren erhalten wurden. Als Gitter wurde ein Kalkspatkristall benutzt.

Die relativen Intensitätsmessungen beziehen sich durchweg nur auf Linien, deren Wellenlängenunterschiede ziemlich klein sind. Dies ist ja schon aus dem Grunde nötig, weil wir über die Schwärzungsverhältnisse bei wesentlich verschiedenen Wellenlängen eigentlich gar nichts wissen. Bei den hier vorkommenden kleinen Wellenlängenunterschieden dürfte man aber berechtigt sein, dasselbe Schwärzungsgesetz für die verschiedenen Linien anzunehmen. Da aber die Linien an verschiedenen Stellen des Kristalls — wenn stillstehend — reflektiert werden, und ein Unterschied im Reflexionsvermögen die Resultate fälschen könnte, war es nötig, dem Kristall während

1) M. Siegbahn, Ann. d. Phys. 59. S. 56—72. 1919.

der Aufnahmen eine stetige, hin- und hergehende Drehung mitzuteilen. Dies wurde mit Hilfe eines kleinen Motors und einer nach einer doppelten Archimedischen Spirale geschnittenen Scheibe erreicht, die den Arm des Kristallhalters langsam hin- und herschob.

Ein anderer Kleinmotor besorgte die Drehung der Sektorenscheibe. Es war selbstverständlich dafür gesorgt, daß die Umdrehungsfrequenz der Sektorenscheibe eine andere war als die des Röntgengenerators und auch als die Drehbewegung des Kristalls.

Die Photometrierung der Spektralplatten. Für die photometrischen Bestimmungen wurden zwei nach verschiedenen Prinzipien gebaute Photometer benutzt. Das eine war mit automatischer Registrierung versehen und arbeitete mit einer Rubensschen Thermosäule und Spiegelgalvanometer von Hartmann-Braun. Eine Beschreibung dieses im Institut gebauten Instrumentes ist früher gegeben; die letzte Ausführung desselben findet sich bei Lindh.[1]) Das zweite war ein neuerworbenes Fabrysches Photometer von der Firma A. Jobin in Paris. Bei diesem Instrument wird die Schwärzung der einzelnen kleinen Bereiche okular mit Hilfe eines Rauchkeiles ausgemessen. Eine besondere mikrometrische Verschiebung des Plattenhalters gestattete die Durchmessung der Linien.

Ein direkter Vergleich dieser zwei Instrumente ist aber nicht gut möglich. Jeder von ihnen hat seinen Schwärzungsbereich, wo er am besten arbeitet: der Fabrysche eignet sich am besten für verhältnismäßig große Schwärzungen, das Registrierthermosäulenphotometer dagegen gibt bei kleineren Schwärzungen die besten Resultate. Am genauesten arbeitet jedenfalls das Thermosäulenphotometer, wenn die Schwärzung einen dafür geeigneten Wert hat.

Die konstruktive Ausführung des Fabryschen Photometers ist sehr gut durchgedacht und das Arbeiten mit ihm ist daher — abgesehen von der das Auge stark ermüdenden Vergleichsarbeit — sehr bequem. Auch gestattet dieses Instrument die Ausphotometrierung kleinerer Gebiete als das Thermosäulenphotometer, wenigstens in seiner jetzigen, hiesigen Ausführung.

---

1) A. E. Lindh, Zeitschr. f. Physik 6. S. 303. 1921.

Außerdem erkennt man dabei besser, *welches* Gebiet und wie groß der Bereich ist, der photometriert wird. Mit dem Thermosäulenphotometer, wo nicht nur die sichtbaren Strahlen, die zur Einstellung benutzt werden, sondern auch die mehr wärmestarken Strahlen mitregistriert werden, hat man nicht dieselbe Sicherheit.

Eine direkte Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit den zwei Photometern ist ohne weiteres nicht möglich. Die unten mitgeteilten Schwärzungswerte beim Photometrieren mit dem Fabryschen Photometer sind einfach die Ablesungen an der mit dem Keile fest verbundenen Skala, während am Registrierphotometer die Ausschläge am Galvanometer, d. h. die an die Thermosäule auffallende Lichtmenge, zur Registrierung kommt. Im vorigen Falle wird annähernd monochromatisches Licht benutzt, im letzteren die Gesamtstrahlung von einer kleinen Glühlampe, deren Glühdraht auf die Platte projiziert wurde.

Eine Mehrzahl der Platten sind aber nach beiden Methoden verwertet worden, ohne daß ein Unterschied im Ergebnisse festzustellen war.

Als Beispiel der photometrischen Schwärzungskurven nach den zwei Methoden seien die zwei Kurven in Fig. 2 und 3

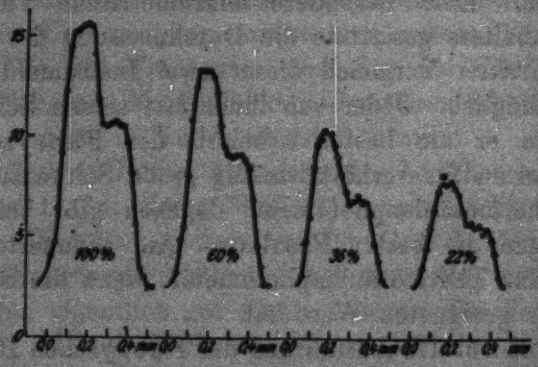


Fig. 2.

wiedergegeben. Im ersten Falle sind die Kurven beim Ausmessen im Fabryschen Photometer erhalten, und zwar beziehen sich die Messungen auf eine Spektralplatte von Kupfer-$K\alpha$-Linien in erster Ordnung. Die Sektorenscheibe war in diesem Falle mit solchen Abstufungen versehen, daß außer

der ungeschwächten Strahlung (100 Proz.) noch 60, 36 und 22 Proz. der totalen Impulszahl photographisch registriert waren. In diesem wie in den übrigen Fällen wurden bei der Verwertung der Photometerkurven nur die Maximalwerte der Schwärzungskurven benutzt. Es möge hier bemerkt sein, daß die sehr *flachen* Maxima der Kurven dem schon erwähnten Umstand Rechnung tragen, daß die *wahre* Linienbreite hier kleiner ist als die Spaltweite. (Ohne die photographischen und photometrischen Abbildungsfehler würde also die Kurve eine rechteckige Form haben.)

In den Kurven der Fig. 2 sind, wie ersichtlich, die zwei Linien α_1 und α_2 nicht ganz getrennt. Man kann sich aber leicht überzeugen, daß die Maximalwerte durch partielles Hineingreifen der zwei Kurven ineinander nicht gefälscht sind.

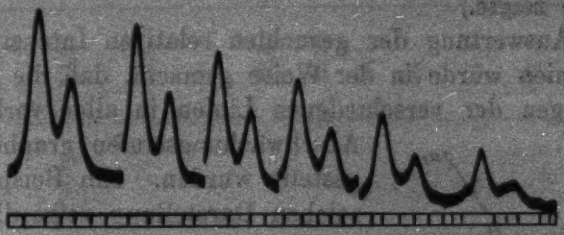


Fig. 3.

Die Fig. 3 zeigt eine mit dem Registrierphotometer erhaltene Aufnahme, die einer Spektralplatte der Eisen-$K\alpha$-Linien in zweiter Ordnung entspricht. Die zwei Linien sind hier auch nach der Photometrierung beinahe vollständig getrennt. Die näheren Daten dieser Platte finden sich unten in der Tabelle (Platte J 47). Die verschiedenen Äste entsprechen hier Abschwächungen der anfänglichen Intensität in einer geometrischen Reihe, deren Quotient 0,6 beträgt.

Versuchsergebnisse. Insgesamt wurden vier verschiedene Sektorenscheiben benutzt, die mit „*A*, *B*, *D*, *E*“ bezeichnet werden. Bei den zwei erstgenannten sind die Ausschnitte nach einer geometrischen Reihe gemacht, und zwar im ersten Falle mit dem Quotient 0,6, im zweiten mit dem Quotient 0,7. Die Scheibe *D* besaß Ausschnitte wie eine Kreissäge, d. h. die längs der Spektrallinie durchgehende Impulszahl nahm hier linear ab von 100 bis 0 Proz. Die vierte Scheibe endlich war nach

einer arithmetischen Reihe ausgeschnitten, mit den Abschwächungsstufen: 100, 83, 66,6, 50, 33,3, 16,6 Proz.

Zum Betrieb der Glühkathoden-Metallröntgenrohre dienten zwei in Reihe geschaltete kleine Induktorien. Bei den Cu- und Zn-Aufnahmen wurde das Rohr mit Gleichstrom gespeist, der durch einen rotierenden Gasunterbrecher unterbrochen wurde. Bei Fe wurden dieselben Induktorien mit Wechselstrom betrieben. Das Glühkathodenrohr dient ja in diesem Falle selbst als Gleichrichter. Die in jedem Falle herrschende Maximalspannung wird in der Tabelle angegeben durch die Parallelfunkenstrecke zwischen Spitze und Platte bei den Cu- und Zn-Aufnahmen. (Wie zu ersehen ist, wurde die Spannung in möglichst weiten Grenzen variiert, ohne das innerhalb der Genauigkeitsgrenzen ein merkbarer Einfluß sich in dem Endergebnisse zeigte.)

Die Auswertung der gesuchten relativen Intensitäten der Spektrallinien wurde in der Weise gemacht, daß die Maximalschwärzungen der verschiedenen Linien in allen vorhandenen Abschwächungsstufen graphisch dargestellt wurden. Ein Beispiel einer solchen Darstellung zeigt die Fig. 4, welche sich an eine Aufnahme von Cu in erster Ordnung bezieht. Da die Kurven, welche die verschiedenen Abschwächungsstufen jeder Spektrallinie verbinden, angenähert gerade Linien sind und gegen denselben Nullpunkt konvergieren, ist es offenbar gleichgültig, an welche Stellen von gleicher Schwärzung man die (interpolierte) entsprechende Intensitätsabschwächung zur Bestimmung der relativen Intensitäten herausnimmt. Oder anders ausgedrückt: *Man bekommt dieselben relativen Intensitäten unabhängig von den absoluten Intensitäten.*

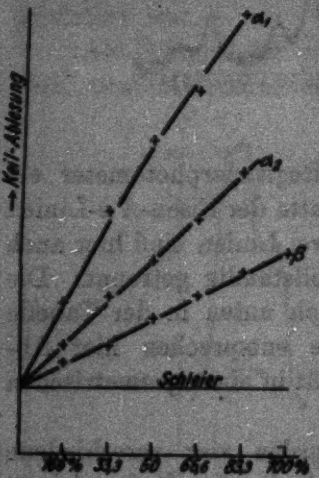


Fig. 4.

Eben in der letzterwähnten Tatsache finden wir die stärkste Stütze dafür, daß wirklich die Methode richtige Werte gibt. Denn dieselbe setzt voraus, daß der *photographische*

Cu.

Platte Nr.	Spannung Funkenlänge cm	Stromstärke Milliamp.	Exposit.-dauer Min.	Sektor-scheibe	Photo-meter	$\frac{\alpha_2}{\alpha_1}$ %	$\frac{\beta_1}{\alpha_1}$ %	Anmerkungen
J 14	—	20	60	*A*	Fabry	47,6	23,6	Alle Kurven zuerst linear, dann ein wenig konvex, aber die Verhältnisse α_2/α_1 β_1/α_1 im ganzen Verlaufe konstant.
J 13	—	—	40	*A*	„	48,3	24	α_2 und β-Kurven linear; α_1 anfangs linear, dann konvex.
J 16	12	15	60	*B*	„	50	—	α_1 anfangs linear, dann konvex. α_2 linear.
J 32	2	25	30	*E*	„	57,6	—	α_1 nur anfangs linear, dann unregelmäßig. α_2 im ganzen Verlaufe linear.
J 32	2	25	30	*E*	„	58,2	—	dsgl.
J 33	8	5	30	*E*	„	56,1	—	α_1 α_2 nur anfangs linear.
J 23	10	25	30	*D*	„	49	—	α_1 α_2 ein wenig konvex.
J 34	10	10	15	*E*	„	51,4	—	α_1 α_2 anfangs linear, dann konvex.
J 37	8	25	30	*E*	„	51	—	α_1 anfangs linear, dann wenig konvex. α_2 linear.
J 37	8	25	30	*E*	„	51,9	28	α_1 anfangs linear, dann sehr wenig konvex. α_2, β_1 im ganzen Verlauf linear.
J 30	12	10	10	*E*	„	52	—	α_1 α_2 ziemlich linear.

Tabelle 2.

Zn.

Platte Nr.	Spannung Funkenlänge cem	Stromstärke Milliamp.	Exposit.-dauer Min.	Sektor-scheibe	Photo-meter	$\frac{\alpha_2}{\alpha_1}$ %	$\frac{\beta_K}{\alpha_1}$ %	Anmerkungen
J 40	8	20	30	*E*	Fabry	59	—	α_1 α_2 fast im ganzen Verlauf linear.
J 40	8	20	30	*E*	Registr.-Photom.	53	—	Photometerspalt 0,88 mm. α_2 linear, α_1 konvex.
J 41	8—10	20	30	*E*	Fabry	51	29	α_1 linear, am Ende konvex. α_2 β_1 im ganzen Verlauf linear.
J 41	8—10	20	30	*E*	Registr.-Photom.	47	—	Photometerspalt 0,18 mm. α_2 linear, α_1 konvex.
J 41	8—10	20	30	*E*	Registr.-Photom.	46,4	—	Photometerspalt 0,25 mm. α_2 linear, α_1 konvex.
J 41	8—10	20	30	*E*	Registr.-Photom.	46,8	—	Photometerspalt 0,3 mm. α_2 linear, α_1 konvex.
J 42	2	30	60	*E*	Registr.-Photom.	50	—	Photometerspalt 0,88 mm. α_1 konvex, α_2 linear, erst am Ende wenig konvex.
J 42	2	30	60	*E*	Registr.-Photom.	47,3	—	Photometerspalt 0,88 mm. α_1 konvex, α_2 im ganzen Verlauf linear.

Tabelle 3.

Fe.

Platte Nr.	Stromstärke Milliamp.	Expositionsdauer Min.	Sektorscheibe	Photometer	$\frac{\alpha_1}{\alpha_2}$ %	Anmerkungen
J 43	10	25	*E*	Fabry	50,8	α_1 α_2 anfangs linear, dann wenig konvex.
J 44	12—15	25	*E*	Fabry	47	desgl.
J 45	12—15	20	*E*	Fabry	51,8	α_1 wenig konvex. α_2 linear im ganzen Verlauf.
J 45	12—15	20	*E*	Registrier-Photometer	50	α_1 konvex, α_2 fast linear. Photometerspalt 0,18 mm.
J 45	12—15	20	*E*	Registrier-Photometer	50,7	α_1 konvex, α_2 fast linear. Photometerspalt 0,35 mm.
J 45	12—15	20	*E*	Registrier-Photometer	48,6	α_1 konvex, α_2 fast linear. Photometerspalt 0,52 mm.
J 47	12	15	*E*	Registrier-Photometer	48,9	α_1 α_2 nur ganz wenig konvex. Aufnahme zweiter Ordnung.

Effekt dem Produkt aus Impulszahl und Intensität jedes Impulses proportional ist. Durch die Sektorenscheibe wird nur die Impulszahl für jede Linie variiert, aber jeder einzelne Impuls wirkt mit unveränderter Intensität. Da weiter verschiedene Spektralplatten, auf denen die absoluten Intensitäten sehr verschieden waren, immer innerhalb der Fehlergrenzen dasselbe Resultat gaben, scheint unsere Voraussetzung berechtigt zu sein.

Ferner ist betreffend der Verwertung der photometrischen Kurven zu bemerken, daß die Kurven nach Fig. 4 mehrmals (wie in den Tabellen unter den Anmerkungen zu sehen ist) in ihren oberen Teilen und besonders für die stärkste Linie einen gekrümmten Verlauf haben. Da wir aber durch die Methode einen Überblick über sämtliche Schwärzungsgrade bekommen, ist die Möglichkeit geboten, für die Messungen nur die Teile der Kurven zu benutzen, wo ein konstanter Wert der Intensitätsverhältnisse herauskommt, unabhängig von der absoluten Schwärzung.

Wie die Tabellen zeigen, liegt das Intensitätsverhältnis der zwei $K\alpha$-Linien um 50 Proz. herum. Die Schwankungen, welche wir nur zufälligen Versuchsfehlern zuschreiben, sind zwar nicht klein, aber hängen zum Teil mit dem eingangs erwähnten Umstand zusammen, daß diese Spektrallinien einander so nahe liegen und daß daher mit sehr feinem Spalt gearbeitet werden mußte.

Lund, Physik. Institut der Universität, Januar 1923.

(Eingegangen 5. Februar 1923.)

14. *Weitere Beobachtungen über eine Beziehung zwischen den Spektren des ionisierten Kaliums und des Argons;*

von P. Zeeman und H. W. J. Dik.

Der spektroskopische Verschiebungssatz von Kossel und Sommerfeld[1]) beruht bekanntlich seinem theoretischen Ursprunge nach auf den allgemeinsten Zügen des Atommodells und behauptet, daß das Funkenspektrum jedes Elementes seiner Struktur nach gleich ist dem Bogenspektrum des im periodischen System vorhergehenden Elementes. Durch die Abreißung eines Elektrons wird z. B. das neutrale Kaliumatom, mit 19 um den Kern herumlaufenden Elektronen, zu einem System mit 18 Elektronen, das große Ähnlichkeit mit dem Elektronensystem des neutralen Argons, mit 18 Elektronen, bietet. Nur muß die Ladung des positiven Kernes beim Kalium, um eine Ladungseinheit diejenige des Argons übertreffen.

Das einfache und klare Liniensystem des neutralen Kaliumatoms ist uns bekannt im Flammenspektrum oder Bogenspektrum des Kaliums, das in den grundlegenden Arbeiten von Kayser und Runge[2]) zum ersten Male vollständig ausgemessen und in Serien aufgelöst wird.

Im Gegensatz dazu steht das Funkenspektrum des Kaliums, das dem ionisierten Atom zugeschrieben werden muß, und sehr linienreich ist. Diesen Linienreichtum mit dem des Argons zu vergleichen, ist aber nun ein quantitativer Beweis des Verschiebungssatzes.

Wir haben in einer Mitteilung an die königl. Akademie der Wissenschaften in Amsterdam, vom 29. April 1922 über

1) W. Kossel u. A. Sommerfeld, Verh. d. D. Phys. Ges. Jahrgang 21. 1919. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. 3. Aufl. S. 456.

2) H. Kayser u. C. Runge, Über die Spektren der Elemente. 3. Abschnitt. Über die Linienspektren der Alkalien. Abh. Berliner Akad. 1890. Wied. Ann. 41. S. 302. 1890.

eine Beziehung zwischen den Spektren des ionisierten Kaliums und des Argons berichtet.[1])

Es möge hier daran erinnert werden, daß Eder und Valenta[2]) 1894 ein sehr linienreiches Spektrum beobachteten, das als eine Mischung des Bogen- und des Funkenspektrums des Kaliums anzusehen ist. Goldstein[3]) gelang es 1907 Bedingungen zu finden, worunter die serienlosen Linien rein und ohne Beimischung sogar der starken Bogenlinien erscheinen. Er war es auch, der den Namen Grundspektren vorschlug und dadurch auf den besonderen Charakter dieser bei intensiven Entladungen auftretenden Spektren hinwies. Eders Schüler Schillinger[4]) konnte die Beobachtungen Goldsteins besonders im Ultraviolett vervollständigen. Nelthorpe[5]) gab 1915 einige Beobachtungen zwischen 6307 und 3898 Å.-E. Er benutzte eine von Goldsteins Röhren abweichende Röhrenform und erhielt Aufnahmen, worauf die Bogenlinien fehlen, das Grundspektrum Goldsteins aber mit den stärkeren Linien seines Spektrums zusammenfällt.

Wir haben zur Erregung des Funkenspektrums des Kaliums verschiedene Methoden versucht. Wir fanden, daß die beste Methode zur Erregung des wenigstens *einmal* ionisierten Kaliums die elektrodenlose Entladung ist, wobei unter dem Einfluß sehr schnell wechselnder elektrischer Kräfte verdünnter, glühender Kaliumdampf zum Leuchten gebracht wird.

Während unserer Versuche erschien eine wichtige Arbeit von Mc Lennan[6]), über das Spektrum des ionisierten Kaliums, in der eben dieselbe Methode benutzt wurde. Wir kommen unten auf seine Resultate zurück.

Das Spektrum einer elektrodenlosen Ringentladung scheint zuerst von Wachsmuth und Winawer[7]) untersucht zu sein in einer Arbeit von 1913. Diese Autoren studierten die Erscheinungen, die in elektrodenlosen Röhren bei fortschreitender

1) P. Zeeman u. H. W. J. Dik, Over een verband tusschen de spectra van geioniseerd Kalium en Argon. I. Verslagen Akad. Amsterdam. April 1922. **31**. S. 141. = Proceedings Amsterdam **25**. S. 67. 1922.

2) Eder u. Valenta, Denkschriften Wien. Akad. **61**. S. 347. 1894.

3) Goldstein, Verh. d. D. Phys. Ges. S. 321. 1907; S. 426. 1910.

4) Schillinger, Wiener Sitzungsber. 118 [2a]. S. 605. 1909.

5) Nelthorpe, Astroph. Journ. **41**. S. 16. 1909.

6) Mc Lennan, Proc. Roy. Soc. **100**. S. 182. 1921.

7) Wachsmuth u. Winawer, Ann. d. Phys. **42**. S. 585. 1913.

Verdünnung des Gases (Argon, Wasserstoff, Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Helium-Neonmischungen) auftreten.

Weitere Beobachtungen verdankt man unter anderen Bedingungen Lawson.[1]) Masson[2]) studiert die Entladung im Wasserstoff.

Die Metalldämpfe von Quecksilber, Cadmium und Zink wurden zuerst von de Kowalski[3]) untersucht, dann ausführlich von Hagenbach und Frey[4]), Hagenbach und Schumacher.[5])

Eine schöne und ausführliche Untersuchung der „Induktionsspektren" des Cäsiums und Rubidiums hat Dunoyer[6]) gegeben.

Die Tabellen Mc Lennans stimmen großenteils mit den unserigen überein. Er findet aber auch die Bogenlinien, die bei uns zum Verschwinden gebracht waren. Auch fehlen sowohl bei Mc Lennan wie bei Schillinger mehrere wichtige Linien. Wichtig, weil sie beim Suchen der sofort zu erwähnenden Regelmäßigkeiten von Nutzen waren. Wir müssen dafür aber auf unsere zitierte Abhandlung verweisen.

Von den beiden Spektren des Argons entsteht das rote Spektrum unter dem Einflusse schwacher elektrischer Kräfte und dieses ist also als Bogenspektrum des Argons zu bezeichnen. Das andere entsteht durch starke elektrische Entladungen und wird nach der Farbe das blaue Spektrum genannt, es ist das Funkenspektrum des Argons. Im roten Spektrum sind keine Serienzusammenhänge nachgewiesen, aber es zeigt die von Kayser[7]) und Runge zuerst aufgefundene, von Rydberg[8]) beim Argon nachgewiesene Regelmäßigkeit, daß für $\lambda < 4704$ die Frequenzen fast aller Linien sich in (vier) Gruppen unterbringen lassen, wobei von Gruppe zu Gruppe eine konstante Schwingungsdifferenz besteht. Von

1) Lawson, Phil. Mag. **26**. S. 966. 1913.
2) Masson, Nature **92**. S. 503. 1914.
3) de Kowalski, Compt. rend. **158**. S. 788. 1914.
4) Hagenbach u. Frey, Physik. Zeitschr. **18**. S. 544. 1917.
5) Hagenbach u. Schumacher, Zeitschr. f. wissensch. Photographie **19**. S. 129. 1919.
6) Dunoyer, Journ. de Phys. **3**. S. 261. 1922.
7) Kayser u. Runge, Handbuch der Spektroskopie **2**. S. 573. Abh. Berliner Akademie 1894. 1897.
8) Rydberg, Astroph. Journ. **6**. S. 338. 1897.

Paulson[1]) wurden diese Resultate auf größere Wellenlängen ausgedehnt. Für die Wellenlängen λ 9283—3819 Å.-E. die Tabellen zusammenfassend werden die Relationen der Frequenzen

$$B = A + 846{,}1$$
$$C = A + 1649{,}3$$
$$D = A + 2256{,}1$$

Hierbei sind teilweise die Messungen Meggers[2]) benutzt, die genauer als die von Rydberg und Paulson sind.

Wir haben nun gefunden, daß die Gesetzmäßigkeit, welche Rydberg beim Argon nachwies, auch für das Funkenspektrum des Kaliums besteht. Die Relationen für die Linien des ionisierten Kaliums sind

$$Q = P + 847$$
$$R = P + 1695$$
$$S = P + 2542$$

Diese Beziehungen fanden wir für das Gebiet zwischen 6594—3068 Å.-E. Nicht alle, aber doch sehr viele Linien des Kaliumfunkenspektrums fallen darunter. Es scheint das erste Funkenspektrum des Kaliums etwas einfacher konstituiert zu sein als dasjenige des Argons, da die Differenzen zu sein scheinen: 1×847, 2×847, 3×847. Vielleicht hat die Zahl 847 eine einfache physikalische Bedeutung, da im Argonspektrum die beinahe gleiche Differenz 846 (846,47 Meggers) auftritt. Die Grenze 3068 des Kaliumspektrums war uns damals gesetzt durch die Absorption des Glases unserer Pyrexglaskugel. Jetzt war an die Kugel in der Richtung des Spektrographen eine Seitenröhre von etwa 25 cm Länge angebracht mit einem Quarzfenster. Obgleich jetzt ein Teil des Kaliumdampfes in dieser Seitenröhre kondensiert, erscheint dieser Niederschlag immer weit vom Quarzfenster, wenn man nur unter keiner Bedingung diese Seitenröhre erhitzt. Früher hatten wir durch die Art der Erhitzung immer dafür Sorge zu tragen, daß der Kaliumdampf auf der richtigen Seite der Kugel kondensierte. Der Apparat ist bei dieser Einrichtung

1) Paulson, Physik. Zeitschr. 15. S. 831. 1914.
2) Meggers, Scientific Papers. Bureau of Standards Nr. 414. 1921.

der Röhre für stundenlange Belichtung geeignet. Der Kaliumdampf absorbiert die Luft, und das Spektrum ist frei von Beimischungen. Nur kann ein kleines Leck in den Schliffen das Auftreten der Argonlinien verursachen. An anderer Stelle werden wir Tabellen von den neu gemessenen Kaliumlinien im Ultraviolett publizieren. Es scheint, daß die konstanten Differenzen unterhalb etwa λ 3000, bald aufhören. Dies könnte vielleicht damit zusammenhängen, daß hier das zweite Funkenspektrum des Kaliums beginnt, das mit dem (blauen) *Funken*spektrum des Argons analog sein mag. Obgleich bei unseren Messungen im Ultraviolett die Genauigkeit die unserer früheren Messungen im weniger brechbaren Teil des Spektrums übertrifft, so ist es gewiß mit Freude zu begrüßen, daß in dem von Herrn Konen geleiteten Institut das positive Kaliumspektrum mit großem Gitter photographiert worden ist und wie derselbe einem von uns freundlichst mitteilt, auch zum größten Teil ausgemessen ist.

Amsterdam, im Januar 1923.

(Eingegangen 16. Februar 1923.)

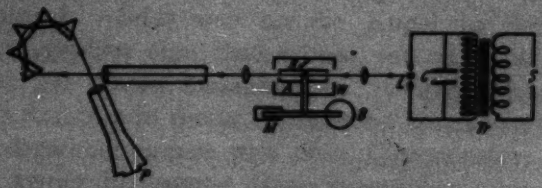
15. *Über Intensität, Verbreiterung und Druckverschiebung vor Spektrallinien, insbesondere der Absorptionslinie 2537 des Quecksilbers;* von *Chr. Füchtbauer, G. Joos u. O. Dinkelacker.*

Einleitung.

Der Zusatz fremden Gases übt auf Spektrallinien sehr mannigfaltige Wirkungen aus, die bisher nur in den gröbsten Zügen bekannt waren. Wir setzten uns daher zum Ziel, ein möglichst umfangreiches experimentelles Material darüber zu beschaffen. Als bequemes Versuchsobjekt diente uns die Absorptionslinie des Hg 2537, welche wir durch die verschiedensten Gase in einem großen Druckbereich störten.[1]) Unsere Untersuchungen erstreckten sich auf die *Form der verbreiterten Linie*, das *Gesetz der Zunahme der Verbreiterung mit wachsender Dichte des verbreiternden Gases*, die *Abhängigkeit der* auf gleiche Atomzahl bezogenen *Gesamtabsorption* von der *Dichte des störenden Gases*, den *Absolutwert der Gesamtabsorption bei bekannter Atomzahl*, endlich die bei zunehmender Dichte eintretende *Verschiebung des Maximums* der Absorptionslinie nach längeren Wellen.

1. Beschreibung der Versuchsanordnung.

Die Lichtquelle L wurde zunächst durch eine Quarzlinse in das Absorptionsrohr A abgebildet, von dort in gleicher



Skizze der Versuchsanordnung (Aufnahme).
Fig. 1.

Weise auf den Spalt des Spektrographen. Über die einzelnen Teile ist zu berichten:

1) Vgl. Füchtbauer u. Joos, Physik. Zeitschr. **23**. S. 73. 1922. (Vortrag vom Physikertag Jena 1921.)

a) *Lichtquelle*: Als Hintergrund für die Absorptionslinie diente das kontinuierliche Spektrum des Cadmiumfunkens, das bei kondensierter, selbstinduktionsfreier Entladung stark hervortritt. Das verwandte Cd-Metall zeigte gerade bei 2537 keine störende Emissionslinie, vielmehr erwies sich beim Photometrieren die Schwärzung des kontinuierlichen Grundes in dem zur Absorptionsmessung benützten sehr engen Spektralbereich als vollkommen gleichmäßig. Die etwas weiter entfernt liegenden sehr hellen Cd-Linien verursachten zunächst durch Reflexion von der Platte zum Objektiv und wieder zur Platte zurück eine Verschleierung. Diese Störung wurde dadurch vollkommen beseitigt, daß wir die Linien dicht vor der Platte durch schmale Streifchen aus mattschwarzem Papier auffingen. Von Bedeutung für die Messung der Druckverschiebung war eine schwache, sehr scharfe Linie, hervorgebracht durch eine Verunreinigung, welche gerade in der richtigen Entfernung (etwa 3 Å.-E.) von der Hg-Linie lag. So konnte sie als Nullmarke für die Druckverschiebung dienen, ohne die untersuchte Hg-Linie noch zu stören. Der Funke wurde durch einen kleinen, technischen, eisengeschlossenen Transformator Tr betrieben, dessen Primärspule von Wechselstrom von 120 Volt und 1,5 Amp. durchflossen war. Parallel zur Funkenstrecke lag ein in Öl befindlicher Plattenkondensator C, hergestellt aus Glasplatten und Aluminiumfolien.

b) *Absorptionsrohr*: Ein ausgebohrtes, dickes Eisenstück von 87,9 mm Länge und 8 mm lichter Weite wurde an den Enden mit durch Überfangmuttern aufgepreßten, dicken Quarzplatten verschlossen. Auf der Innenseite der Quarzplatte wurde die Dichtung durch einen Gummiring, außen durch einen Lederring bewirkt. Durch ein angelötetes Mannesmannrohr stand das Absorptionsrohr in Verbindung mit der Gasbombe B und dem Manometer M, das von der Firma Eckard in Stuttgart-Cannstatt geliefert und nachgeprüft war. Das Absorptionsrohr wurde durch ein Wasserbad W mit Rührvorrichtung R auf konstanter Temperatur gehalten und war innen mit einem Beschlag von Quecksilbertröpfchen überzogen, was eine bedeutend raschere und sicherere Sättigung mit Quecksilberdampf bewirkte als die Verwendung eines einzelnen großen Quecksilbertropfens. Bei dem großen Gewicht, welches wir auf definierte Atomzahl legten, war völlig

sichere Dichtung des erwähnten Absorptionsrohrs deshalb erforderlich, weil sonst das unter hohem Druck stehende Gas den Hg-Dampf teilweise aus dem Rohr geblasen hätte. Als Beweis für guten Verschluß diente der Umstand, daß auch bei dem höchsten Druck von 60 Atm. keine Luftblasen aus dem Wasserbad aufstiegen.

Bei den Aufnahmen mit Wasserdampf bestand das Absorptionsrohr aus einer starkwandigen Quarzglasröhre mit planparallelen Endflächen, die von Heräus-Hanau in entgegenkommendster Weise geliefert war. Da man hier den richtigen Druck des verbreiternden Gases (Wasserdampf) nur als Sättigungsdruck des Wassers bei einer ziemlich hohen Temperatur erhalten kann, bei welcher der gesättigte Quecksilberdampf viel zu stark absorbieren würde, muß man außer überschüssigem Wasser eine Quecksilbermenge von etwa 10^{-7} g in die Röhre bringen. Damit diese geringe Menge nicht schon durch schwache oxydierende Einflüsse beseitigt werden kann, erwies es sich als zweckmäßig, dem Wasser etwa 1 Proz. Methylalkohol zuzusetzen. Die kleine Quecksilbermasse läßt sich schwer abwiegen, dagegen läßt sich aus einem durch Destillation auf einen Objektträger erzeugten Beschlag leicht der passende Quecksilbertropfen von etwa 0,04 mm Durchmesser unter dem Mikroskop auswählen. Die Röhre wurde nun durch Auskochen mit Wasser von Luft befreit, der kleine Quecksilbertropfen eingebracht und derart abgeschmolzen, daß noch etwa 0,5—1 ccm Wasser in dem luftleeren Rohr zurückblieb. Um einen passenden Wasserdampfdruck und eine passende Breite der Hg-Linie zu erhalten, wurde die Röhre in einem mit Quarzplatten verschlossenen elektrischen Ofen auf etwa 225° erhitzt. Durch eine besondere Heizspule an den Enden des Ofens wurde gerade die Bildung eines Wasserbeschlags an den zur Durchsicht dienenden Röhrenenden verhindert. Die Temperatur wurde mit einem geeichten Silberkonstantan-Thermoelement gemessen.

c) *Spektrograph*: Der von der Firma Zeiss gelieferte Spektrograph besaß 2 Quarzobjektive von 850 mm Brennweite und war mit 5 gleichseitigen Cornuprismen von 65 mm Seitenlänge ausgerüstet. Die beiden Teile jedes Cornuprismas waren ohne Glyzerinkittung durch bloßes Aufeinanderpressen zu optischem Kontakt gebracht. Der Apparat hatte bei großer Lichtstärke

die beträchtliche Dispersion von 0,37 mm pro Å.-E. bei der Wellenlänge 2537. Die Reflexionsverluste sind bei einem solchen Apparat nicht so bedeutend wie man meinen sollte. Denn das Licht trifft auf sämtliche Prismenflächen fast unter dem Polarisationswinkel, so daß zwar die eine Hälfte fast verloren geht, die andere aber fast ungeschwächt bleibt. Die dadurch bedingte starke Polarisation ist für Untersuchungen dieser Art belanglos. Die große Zahl der optischen Flächen beeinträchtigte dank ihrem vorzüglichen Schliff die Schärfe in keiner Weise. Davon überzeugten wir uns durch zahlreiche Aufnahmen von sehr scharfen Emissionslinien, z. B. Bandenlinien oder Linien des Hg bei ganz schwach belasteter, kurz brennender Quecksilberbogenlampe. Die Spaltweite betrug hier wie bei den späteren Absorptionsversuchen $^1/_{100}$ mm und dies war auch praktisch die Breite der erwähnten Emissionslinien auf der Platte bei mikrometrischer Ausmessung.

d) *Intensitätsmarken*: Um aus dem Verlauf der Schwärzung der photographischen Platte den Intensitätsverlauf des aufgefallenen Lichts zu finden, muß man bekanntlich auf die gleiche Platte mit der nämlichen Belichtungszeit wie die Erscheinung Vergleichsfelder exponieren, bei denen der aufgefallene Bruchteil ungeschwächten Lichts bekannt ist. Wegen der nicht vollkommenen Konstanz des Cd-Funkens mußte man nun die Marken gleichzeitig mit der Aufnahme und gleichzeitig miteinander, nicht wie in früheren Arbeiten hintereinander, aufnehmen. Diese Aufgabe wurde in der Weise gelöst, daß dicht vor der Platte zu beiden Seiten der Hg-Linie je ein Uviolglasplättchen von passender bekannter Absorption angebracht wurde, welches das Licht passieren mußte. Da die Durchlässigkeit der Blättchen vorher bestimmt worden war, erhielt man so auf jeder Platte kleine Vergleichsfelder, die bekannten Intensitätsverhältnissen entsprachen. Auf die Bestimmung der Durchlässigkeit der Blättchen wurde große Sorgfalt verwandt. Wir verfuhren dabei folgendermaßen: Das am Plattenort eines Hilgerschen Spektrographen entstehende Bild der Linie 2537 wurde ausgeblendet und durch eine langbrennweitige Linse nochmals abgebildet. Nachdem durch eine vor diese Linse gestellte photographische Platte die Gleichmäßigkeit der Lichtintensität an dieser Stelle erwiesen war, wurde dort eine meßbar veränderliche (Kochsche)

Blende aufgestellt. Die Blende hatte zunächst eine Öffnung von 1 qcm, vor diese wurde das zu messende Blättchen gesetzt. Dann wurde mit etwa 0,2 mm weitem Spalt eine Aufnahme der durch eine Hg-Dampflampe erzeugten Linie 2537 gemacht. Nach Entfernung des Blättchens wurde die Blende auf 0,8; 0,6 usw. ihrer ursprünglichen Öffnung gestellt und damit bei gleicher Belichtungszeit weitere Aufnahmen gemacht. Die Hg-Lampe wurde, um ein gleichmäßiges Brennen zu erreichen, vorher eine Stunde eingebrannt. Die Auswertung mit einem Hartmannschen Mikrophotometer, das uns in dankenswerter Weise von Hrn. Prof. Dr. Rosenberg zur Verfügung gestellt wurde, ergab folgende Werte für die Durchlässigkeit:

Dicke	Durchgelassener Bruchteil q
102 μ	0,60
211 μ	0,36 (nicht verwendet)
301 μ	0,23
392 μ	0,13 (nicht verwendet)

Eine Probe für die Richtigkeit der Messung besteht in Folgendem: Trägt man die Dicken als Abszissen, die Logarithmen der Durchlässigkeit als Ordinaten auf, so müssen wegen der exponentiellen Zunahme der Absorption mit der Schichtdicke die gemessenen Punkte auf einer Geraden liegen (Fig. 2). Die Extrapolation auf die Schichtdicke Null gibt den reinen Reflexionsverlust. Aus ihm findet man, wenn man nur die Verluste bei einmaligem Durchgang berücksichtigt (infolge der starken Absorption kommen die durch mehrmalige Reflexion entstehenden Beiträge nicht wesentlich in Betracht), nach den Formeln von Fresnel den Brechungsindex 1,75, also eine mögliche Größenordnung. Bei dem dünnsten Blättchen ergab sich nun eine Schwierigkeit: Das kontinnierliche Spektrum ist da, wo das Licht dieses Blättchen

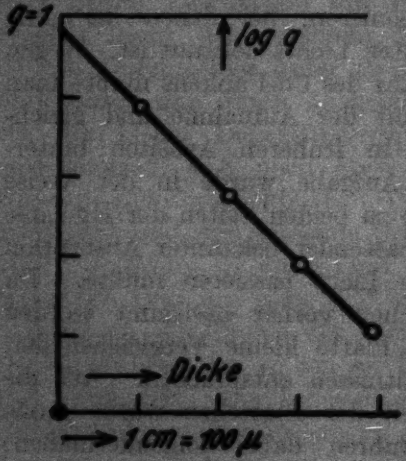


Fig. 2.

passieren muß, von abwechselnd helleren und dunkleren Streifen durchzogen. Es sind Müllersche Streifen gleicher *Farbe*[1]), die folgendermaßen entstehen: Es interferieren die direkt durchgegangenen Strahlen mit solchen, die innerhalb des Blättchens mehrfach reflektiert werden. Ein völliges Auslöschen kommt nicht zustande 1. wegen der Absorption, 2. wegen der Konvergenz der Strahlen. So kommt es, daß auf der Platte hinter diesem Blättchen Streifen sind, welche einer mit der Farbe periodischen Schwankung der Durchlässigkeit zwischen 0,51 und 0,69 entsprechen. Die Müllerschen Streifen laufen aber nicht genau parallel zu den Spektrallinien, sondern sind ein wenig krumm, woraus folgt, daß das Blättchen in der Richtung der Linien nicht exakt planparallel ist. Ferner läßt sich der Abstand zweier aufeinanderfolgender Maxima leicht berechnen. Ist nämlich größte Durchlässigkeit vorhanden, so muß, wenn wir die Blättchendicke mit d bezeichnen, $2d = m\lambda$ (m eine ganze Zahl) sein. Das nächste Maximum trete an der Stelle $\lambda + \Delta\lambda$ auf. Für diese Stelle des Spektrums muß dann sein: $m\Delta\lambda = \lambda$. Durch Kombination beider Gleichungen folgt:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2d}.$$

Dies gibt für 2537 einen Abstand von 8 Å.-E. In Wirklichkeit beträgt der Abstand aber nur 2 Å.-E., woraus folgt, daß das Blättchen auch in der Richtung senkrecht zu den Spektrallinien nicht genau, d. h. nicht bis auf Bruchteile einer Wellenlänge planparallel[2]) ist. Dieser Umstand ist aber für unseren Zweck gerade günstig. Denn wäre das Blättchen genau planparallel, so wäre die bei der Eichung gemessene Durchlässigkeit in hohem Grad von der Wellenlänge abhängig, je nachdem die verwandte Wellenlänge zu einem Maximum oder Minimum der Durchlässigkeit gehört. Infolge der Dickenänderungen wechseln aber auch bei streng monochromatischer Beleuchtung Stellen mit größter und solche mit kleinster Durchlässigkeit ab, so daß im Mittel kein Einfluß der Inter-

1) Die Kurven gleicher Neigung kommen schon deshalb nicht in Betracht, weil sie im Unendlichen liegen.

2) Für die Absorption kommt es natürlich nur auf Dicken von vielen Wellenlängen an, hierfür können die Blättchen also als planparallel gelten.

ferenzen herauskommt. Die Richtigkeit dieses Schlusses wird dadurch bestätigt, daß die Kurve Dicke : log Durchlässigkeit eine Gerade ist.

In dem Raum von wenigen A.-E., den die Blättchen am Plattenort bedecken, variiert die Durchlässigkeit des Blättchenmaterials nicht merklich.

Dadurch, daß wir die Intensitätsmarken nicht in einer gesonderten Aufnahme, sondern gleichzeitig mit der Absorptionslinie auf die Platte brachten, hatten wir den Vorteil, daß der kontinuierliche Grund zu beiden Seiten der Absorptionslinie als Punkt der Schwärzungskurve mitzählte. Man überzeugt sich, daß bei unseren wenig gekrümmten Schwärzungskurven 3 Punkte (Grund und 2 Blättchen) zur Festlegung der Kurve genügen.

2. Ausführung der Versuche.

a) *Aufnahme*: Das verbreiternde Gas wurde mehrmals aus der Bombe ins Absorptionsrohr eingeleitet und wieder herausgelassen, um auf diese Weise die Luft herauszuspülen. Nach der letzten Füllung wurde die gewünschte Temperatur eingestellt und 20 Minuten lang gewartet, ehe mit der Aufnahme begonnen wurde. Während dieser Wartezeit und des Versuchs durfte die Temperatur des dauernd gerührten Wasserbades nicht mehr als um ein Zehntel Grad schwanken. Nach Einstellung des genauen Druckes wurde das Bombenventil geschlossen, nur bei einigen Bomben ein klein wenig offen gelassen, derart, daß gerade der kleine Verlust gedeckt wurde, der trotz völliger Dichtigkeit der Apparatur durch die kleine Undichtigkeit des Bombenventiles selbst entstand. Der Druck durfte um höchstens 2 Proz. schwanken. Das Argon und bei einigen Versuchen auch der Wasserstoff wurde vom Sauerstoff völlig befreit, indem zwischen Bombe und Apparat ein nahtloses, mit Kupferspiralen gefülltes Stahlrohr eingeschaltet war, das durch eine isolierte Nickelwickelung elektrisch geglüht wurde. Die Resultate zeigten keinen Einfluß, was verständlich ist: Bei reinem Sauerstoff ist Verbreiterung und Druckverschiebung von denen der anderen Gase nicht wesentlich verschieden, so daß eine Beimischung von etwa 1 Proz. Sauerstoff keinerlei Einfluß haben kann. Zur Aufnahme wurden Extra-Rapidplatten 6×9 von Hauff verwandt und zwar

mit einer Belichtungszeit von 6—10 Minuten. Man erreichte so, daß alle Teile der Aufnahme annähernd im geradlinigen Stück der Schwärzungskurve waren. Dann wurde mit Metol-Adurol bis zur schwachen Schleierung der unbelichteten Teile entwickelt. Wünscht man einigermaßen befriedigende Genauigkeit, so muß stets größte Sorgfalt auf genau richtige Tiefe der Maximalabsorption verwandt werden. Natürlich ist möglichst starke Absorption günstig, doch darf sie nicht stärker sein als die Absorption durch das dickste Blättchen. Denn die *Extra*polation der Schwärzungskurve ist zu unsicher. Die Wahl des dicksten Blättchens aber war so getroffen, daß einerseits die Absorption ziemlich stark, andererseits noch genügend verschieden vom Plattenschleier war. Daher wählten wir als stärker absorbierendes der zwei Blättchen ein solches von 23 Proz. Durchlässigkeit und machten die Maximalabsorption stets dieser Durchlässigkeit gleich oder wenig schwächer. Dies gelingt nach einer photometrierten Probeaufnahme.

b) *Auswertung*: Da kein geeignetes Photometer zur Verfügung stand, wurden die Aufnahmen mit freundlicher Erlaubnis von Prof. Koch auf dem registrierenden Photometer des Hamburger Instituts registriert, wofür wir den Hrn. Dr. Goos, Goosmann und Schrader zu großem Dank verpflichtet sind. Als Beispiel, wie man aus der Registrierkurve der Linie und der Intensitätsmarken die Intensitätskurve der Absorptionslinie erhält, sei in Fig. 8 die Auswertung der Aufnahme 24 durchgeführt: Kurve 1 ist die vom Photometer gelieferte Registrierkurve, wobei nur die Abszissen verdoppelt sind. Nullinie ist der obere Rand der Figur, welcher dem ungeschwächten Licht entspricht. In Kurve 2 sind die den Marken entsprechenden Photometerausschläge („Schwärzungen") von der gleichen Nullinie nach unten abgetragen, Abszissen sind dagegen für diese Kurven die Logarithmen der Durchlässigkeit q. Aus Kurve 2 (Schwärzungskurve) kann man nun zu jedem Photometerausschlag, z. B. zu dem Punkt P_1 den log des durchgelassenen Bruchteils q finden als Abszisse des in gleicher Höhe wie P_1 auf Kurve 2 liegenden Punktes P_2. Dadurch, daß man diese Logarithmen wieder als Ordinaten für dieselben Abszissen wie die von Kurve 1, d. h. die Schwingungszahlen, von einer beliebigen Nullinie aus abträgt, erhält man die Intensitätskurve 3. Bei der Aufzeichnung der Kurve 2

mußte der Einfluß der Müllerschen Streifen besonders untersucht werden. Die Intensität des durchgelassenen Lichts schwankt bei diesem Blättchen jedenfalls sinusförmig um den Mittelwert. Das Mittel der größten und kleinsten Intensität ist nicht genau gleich dem Mittel der größten und kleinsten

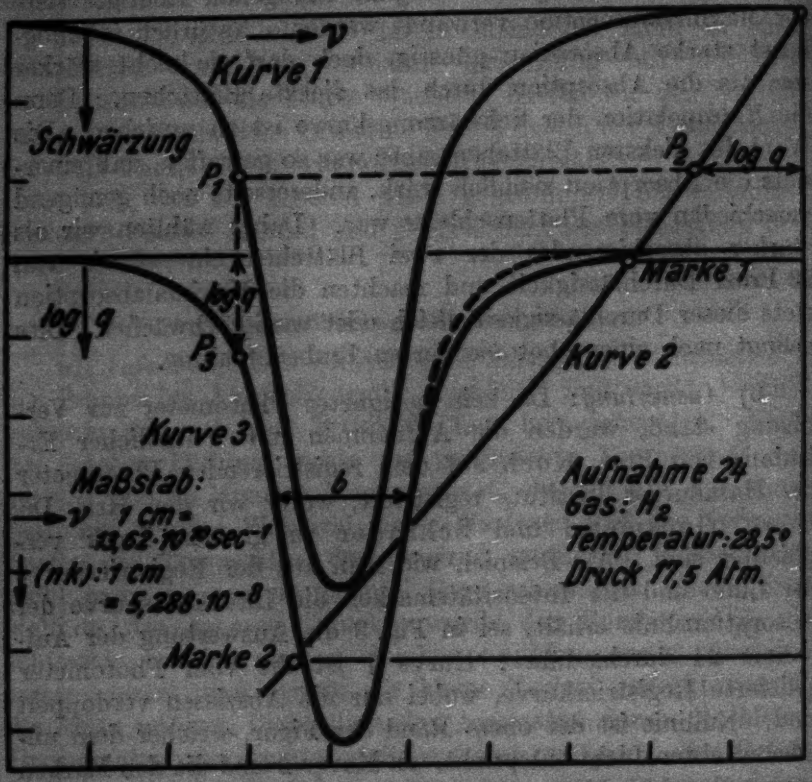


Fig. 3.

Schwärzung. Nimmt man nun zunächst das Mittel aus der größten und kleinsten Schwärzung und ordnet diesem die gemessene mittlere Durchlässigkeit von 0,60 zu, so ergibt sich mit den anderen Marken eine erste Kurve, aus der man die zu den Extremwerten der Schwärzung gehörenden Logarithmen der Intensitäten entnimmt. Der für ihr Mittel aus der ersten Kurve entnommene Schwärzungswert stellt einen verbesserten Wert der zur Durchlässigkeit 0,60 gehörenden Schwärzung dar. Mit ihm kann man dann eine verbesserte Schwärzungskurve

zeichnen. Die Korrektur war aber bei unseren schwach gekrümmten Kurven so minimal, daß sie weit unter der Fehlergrenze lag und deshalb nicht angebracht wurde.

Ermittlung der Maßstäbe von Fig. 3, Kurve 3:

Abszissen: Es ist gemäß dem Übersetzungsverhältnis des Photometers 1 cm Zeichnung = 1/98,2 cm der Aufnahmeplatte, 1 cm der Aufnahme aber nach der Dispersion des Spektrographen gleich 27,2 Å.-E. Führen wir statt der Wellenlänge die Schwingungszahl ν ein, so entspricht 1 cm der Zeichnung einer Änderung von ν um $13{,}62 \cdot 10^{10}\ \mathrm{sec}^{-1}$.

Die Abszissen bedeuten einheitlich Schwingungszahlen, auch bei der Halbwertsbreite b, während wir früher im Anschluß an Voigt die Halbwertsbreiten im Frequenzmaß (also mit 2π mal so großen Zahlwerten) angaben und mit ν' bezeichneten.

Ordinaten: n sei der Brechungsindex, k der Absorptionsindex, definiert durch die Beziehung, wonach der von einer Schicht von der Dicke l durchgelassene Bruchteil des einfallenden Lichtes von der Wellenlänge λ ist:

$$q = e^{-4\pi n k \frac{l}{\lambda}}.$$

Für $\lambda = 2537 \cdot 10^{-8}$ cm, $l = 8{,}79$ cm wird dann

$$n k = 5{,}288 \cdot 10^{-7} \log q.$$

Da für $\log q$ die Einheit mit 10 cm gewählt wurde, ist für die Größe $n k$, welche für die Absorption maßgebend ist:

$$1\ \mathrm{cm} = 5{,}288 \cdot 10^{-8}.$$

c) *Korrektionen und Hilfsrechnungen*: Der Dopplereffekt der Wärmebewegung gibt nur eine Halbwertsbreite von etwa 0,008 Å.-E. für eine nicht durch Druck verbreiterte Quecksilberlinie 2537. Er gibt zu keiner Korrektion Veranlassung, da unsere schmälsten Linien etwa 100 mal so breit sind.

Zur Bestimmung der Zahl der absorbierenden Atome diente die Versuchstemperatur, indem der zugehörige Dampfdruck der Tabelle von Knudsen entnommen wurde. Daß die Sättigung über einem Tröpfchenbeschlag erfolgte, verursachte keine Korrektion, weil der Tröpfchenradius die Größenordnung von $^1/_{10}$ mm hatte und die Korrektion erst bei einer Tröpfchengröße von $^1/_{1000}$ mm 1 Proz. erreichen würde.

Dagegen ergibt sich eine kleine Korrektion daraus, daß

eine von einem fremden Gas gedrückte Flüssigkeit einen etwas höheren Dampfdruck besitzt, als wenn sie nur unter dem Druck des gesättigten Dampfes steht. Ist P der neben dem Dampfdruck p große fremde Gasdruck, v_2 das Volumen eines Mols der Flüssigkeit, v_1 das des Gases, so ist die Änderung Δp des Dampfdruckes p gegeben durch

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{v_2}{RT} P.$$

Mithin für Quecksilber $\Delta p/p = 0{,}0006$ für 1 Atm. fremden Gasdruck. Z. B. sind die Dampfdrucke bei 10, 25, 50 Atm. um 0,6, 1,5, 3,0 Proz. größer als die des nur unter seinem Dampfdruck stehenden Quecksilbers. Diese Korrektion wurde stets angebracht.

3. Ergebnisse.

a) Form der Absorptionskurve.

In den Figg. 4—9 ist von jedem der untersuchten Gase eine Verbreiterungskurve gezeichnet. Da sie nicht bei gleichen Gasdichten aufgenommen sind, sollen sie nur die *Kurvenform*

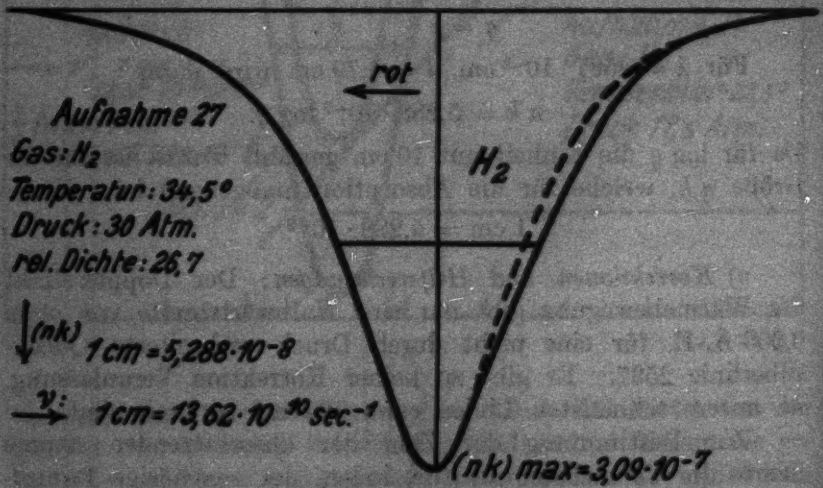


Fig. 4.

der einzelnen Gase zeigen, aber nicht etwa zu einem *Vergleich* der Halbwertsbreiten (vgl. später) dienen. Als Abszissen sind die Schwingungszahlen, als Ordinaten die $(n\,k)$ nach unten abgetragen. Versuchsbedingungen und Maßstab sind bei-

geschrieben. Eine in den Kurven an der Stelle, wo $n\,k$ die Hälfte des Maximalwerts hat, gezogene horizontale Gerade

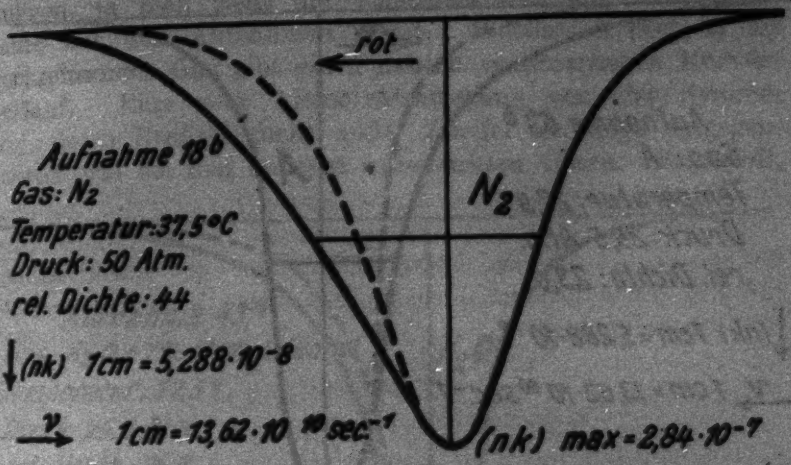


Fig. 5.

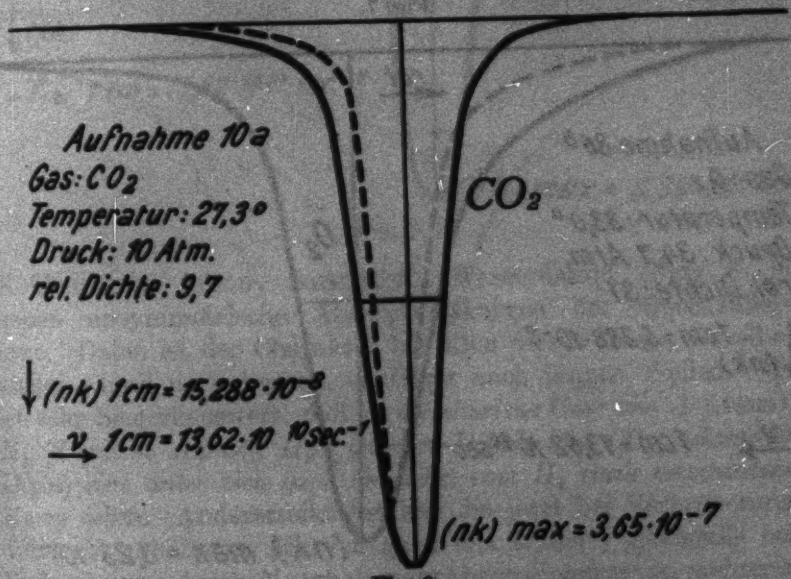


Fig. 6.

gibt die Halbwertsbreite (vgl. folgenden Abschnitt). Ferner ist zu einem Ast der Absorptionskurve, symmetrisch in bezug auf die durch das Maximum gezogene Ordinate, ein ge-

strichelter Kurvenast gezeichnet, aus dessen Abweichung vom wirklichen (ausgezogenen) Kurvenast man eine Unsymmetrie

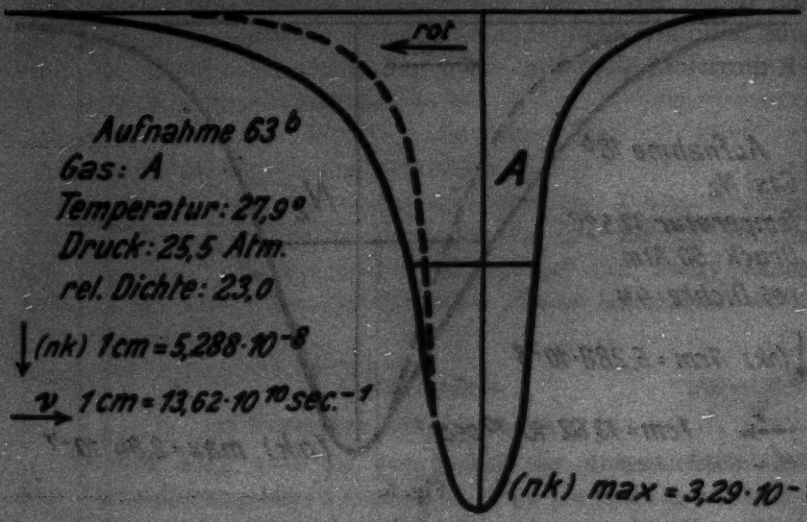


Fig. 7.

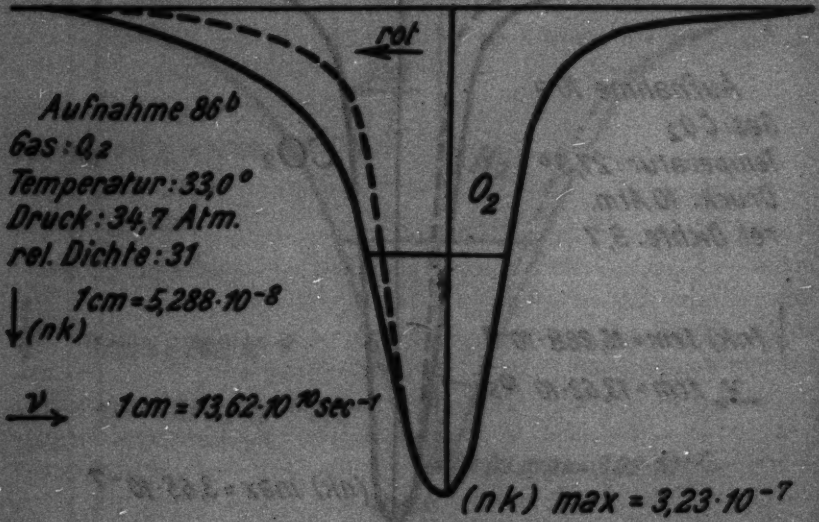


Fig. 8.

erkennt. Aus den Figuren folgt das überraschende und als Fingerzeig für die Theorie bedeutungsvolle Resultat, daß *die Kurvenform bei der gleichen Absorptionslinie völlig ver-*

schieden ist für verschiedene verbreiternde Gase. Die Unterschiede sind ganz grob, man erkennt sie direkt auf den Registrierkurven, ja man sieht die Verschiedenheit der Ränder der Linie auf den Aufnahmen selbst. Wasserstoff (Fig. 4) als verbreiterndes Gas gibt einen nahezu symmetrischen Kurvenverlauf. Eine sehr kleine Abweichung von der Symmetrie, deren Realität nicht außer Zweifel ist, liegt entgegengesetzt wie bei den anderen untersuchten Gasen. Stickstoff,

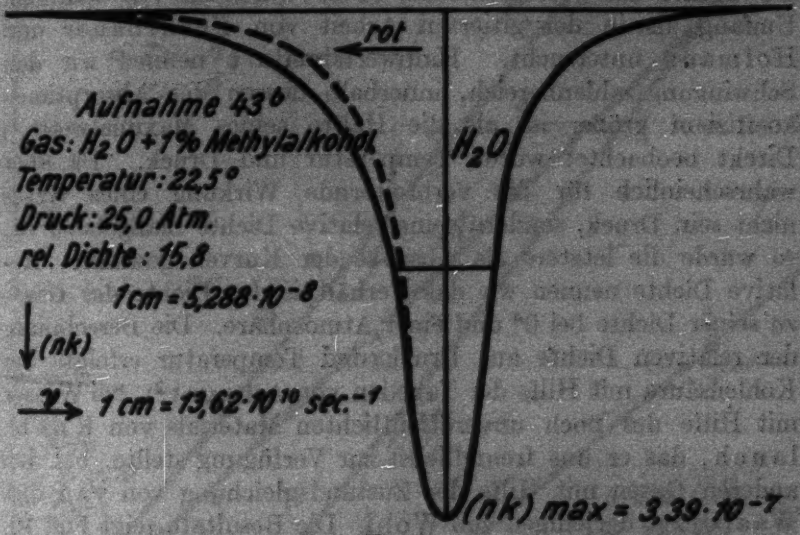


Fig. 9.

Kohlensäure, Argon, Sauerstoff, Wasserdampf (Figg. 6—9) geben unsymmetrische Absorptionskurven der Quecksilberlinie. Dabei ist der Charakter bei allen diesen Gasen derselbe, steiler Abfall nach kurzen, sanfterer nach langen Wellen. Es ist sehr bemerkenswert, daß *so verschiedene Gase wie A (Atom), N_2 (2 gleiche Atome), H_2O (starker Dipol) und CO_2 (schwacher Dipol) eine unter sich ganz ähnliche, vom H_2 stark verschiedene Kurve geben.* Andererseits gleichen die jetzt bei Verbreiterung durch N_2 erhaltenen Kurven ganz den früher[1]) gleichfalls bei Verbreiterung durch N_2 erhaltenen Absorptionskurven mehrerer Hauptserienlinien des Cäsiums und Natriums, die ebenfalls

1) Vgl. Füchtbauer u. Schell, Physik. Zeitschr. 14. S. 1164. 1913. Füchtbauer u. Hofmann, Ann. d. Phys. 42. S. 96. 1914; Bartels, Ann. d. Phys. 65. S. 143. 1921.

stark unsymmetrisch und steiler gegen kurze Wellen waren. Die eigentümliche Form der Absorptionskurve scheint also nicht charakteristisch für das gestörte, sondern für das störende Atom bzw. Molekül.

b) Abhängigkeit der Halbwertsbreite von der Dichte des verbreiternden Gases.

Die Zunahme der Halbwertsbreite mit dem Druck bzw. der Dichte des verbreiternden Gases wurde in viel weiterem Umfang als in der zitierten Arbeit von Füchtbauer und Hofmann untersucht. Halbwertsbreite b nennen wir den Schwingungszahlenbereich, innerhalb dessen der Absorptionskoeffizient größer ist als die Hälfte seines Maximalwerts.[1]) Direkt beobachtet wurde Temperatur und Druck. Da aber wahrscheinlich für die verbreiternde Wirkung eines Gases nicht sein Druck, sondern seine relative Dichte maßgebend ist, so wurde die letztere als Abszisse der Kurven gewählt. Relative Dichte nennen wir das Verhältnis der Dichte des Gases zu seiner Dichte bei 0^0 und einer Atmosphäre. Die Berechnung der relativen Dichte aus Druck und Temperatur erfolgte bei Kohlensäure mit Hilfe der Tabellen von Amagat[2]), bei Wasser mit Hilfe des noch unveröffentlichten Materials von Knoblauch, das er uns freundlichst zur Verfügung stellte, bei den anderen Gasen mit Hilfe der Zustandsgleichung von van der Waals bzw. derjenigen von Wohl. Die Resultate zeigt Fig. 10, in welcher für Argon, Wasserstoff, Stickstoff und Kohlensäure die Halbwertsbreiten b der Hg-Linie 2537 als Ordinaten, die relativen Dichten der störenden Gase als Abszissen aufgetragen sind. *Die Halbwertsbreite wächst bei sämtlichen Gasen proportional der Dichte.*[3]) Die geraden Linien schließen sich recht gut den Beobachtungen an und schneiden alle die Ordinatenachse in der Höhe der (kleinen) Schwingungszahlendifferenz, welche der Spaltbreite entspricht. Bei Kohlensäure, wo a. a. O. ein von der Proportionalität abweichender Kurvenpunkt bei

---

1) Die Beziehung zu dem von Voigt benützten γ' ist also $\gamma' = 2\pi b$.

2) E. H. Amagat, Ann. chim. phys. (6) 29. S. 117. 1893.

3) Füchtbauer u. Hofmann fanden a. a. O. innerhalb der Fehlergrenzen die Halbwertsbreite der untersuchten Cäsiumlinien proportional mit der Dichte des Stickstoffs, doch war der Druckbereich nicht groß.

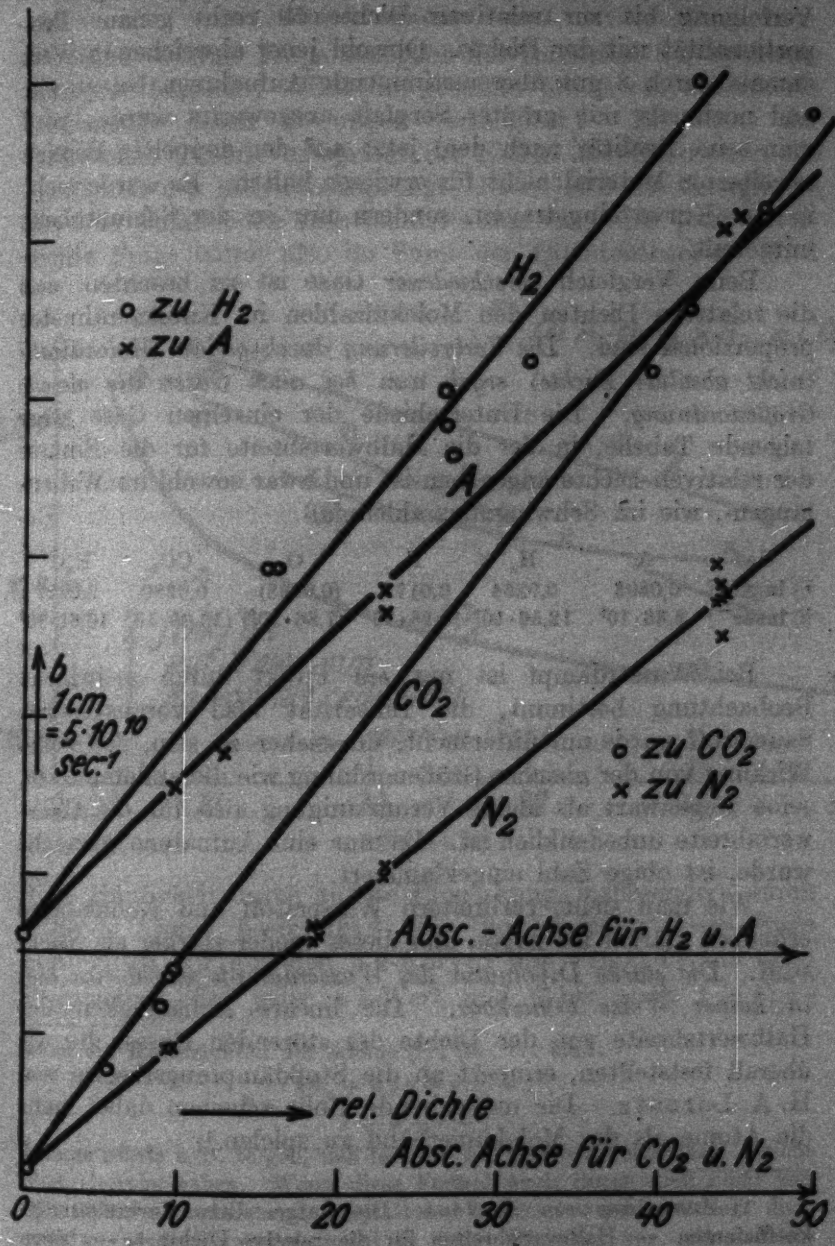

o zu H_2
× zu A
H_2
A
CO_2
N_2
o zu CO_2
× zu N_2
b
1cm
$= 5 \cdot 10^{10}$
sec^{-1}
Absc. - Achse für H_2 u. A
rel. Dichte
Absc. Achse für CO_2 u. N_2
0
10
20
30
40
50

Fig. 10.

der relativen Dichte 24 beobachtet worden war, zeigte die Verfolgung bis zur relativen Dichte 50 recht genaue Proportionalität mit der Dichte. Obwohl jener abweichende Wert damals durch 3 gut übereinstimmende Aufnahmen belegt war und nochmals mit größter Sorgfalt ausgewertet wurde, wird man seine Realität nach dem jetzt auf den doppelten Bereich erweiterten Material nicht für erwiesen halten. Er wurde nicht in die Kurve eingetragen, sondern nur in der Schlußtabelle mitgeteilt.

Beim Vergleich *verschiedener* Gase ist zu beachten, daß die relativen Dichten den Molekülzahlen im Kubikzentimeter proportional sind. *Die Verbreiterung durch gleiche Molekülzahl (nicht absolute Dichte) ergab nun bei allen Gasen die gleiche Größenordnung.* Die Unterschiede der einzelnen Gase zeigt folgende Tabelle, in der die Halbwertsbreite für die Einheit der relativen Dichte angegeben ist und zwar sowohl im Wellenlängen-, wie im Schwingungszahlenmaß.

Gas	A	H_2	N_2	O_2	CO_2	H_2O
b) in Å.-E.	0,0206	0,0264	0,0177	(0,0168)	0,0280	0,0227
b) in sec^{-1}	$9{,}66 \cdot 10^9$	$12{,}36 \cdot 10^9$	$8{,}26 \cdot 10^9$	$(7{,}86 \cdot 10^9)$	$13{,}06 \cdot 10^9$	$10{,}61 \cdot 10^9$

Bei Wasserdampf ist nur *ein* Punkt durch mehrfache Beobachtung bestimmt, die Linearität also vorausgesetzt. Sauerstoff wurde nur untersucht, um sicher zu sein, daß seine Wirkung von der gleichen Größenordnung wie die anderen Gase, seine Gegenwart als kleine Verunreinigung also für die Halbwertsbreite unbedenklich ist. Da nur eine Aufnahme gemacht wurde, ist obige Zahl eingeklammert.

Wie man sieht, verbreitern Wasserstoff und Kohlensäure erheblich stärker als Argon und dieses wieder stärker als Stickstoff. *Die starke Dipolnatur des Wasserdampfs macht sich hier in keiner Weise bemerkbar.* Die lineare Abhängigkeit der Halbwertsbreite von der Dichte des störenden Gases, die wir überall feststellten, erinnert an die Stoßdämpfungstheorie von H. A. Lorentz. Die maßgebende Rolle scheinen dabei mehr die Atome als der Molekülverband zu spielen.[1])

---

1) *Anmerkung von G. Joos:* Die aufgestellten Verbreiterungskoeffizienten — Halbwertsbreiten für die relative Dichte 1 — lassen durch Vergleich von H_2, O_2 und H_2O für den Verbreiterungskoeffizienten β einer Verbindung der Formel $X_\lambda Y_\mu Z_\nu \ldots$ folgende Beziehung erkennen,

c) Abhängigkeit der Gesamtabsorption von der Dichte des störenden Gases.

Eine wichtige Frage bezüglich der Intensität der Spektrallinien ist folgende: Wird die gesamte pro Atom absorbierte Lichtmenge durch Störungen vermindert? Im Sinne der Bohrschen Theorie entspricht der Stärke der Absorption die Häufigkeit der Elektronensprünge, deren jeder die Energie $h\nu$ aus dem einfallenden Lichtbündel absorbiert. Die jetzt untersuchte Frage lautet also im Sinne der Quantentheorie: Wird

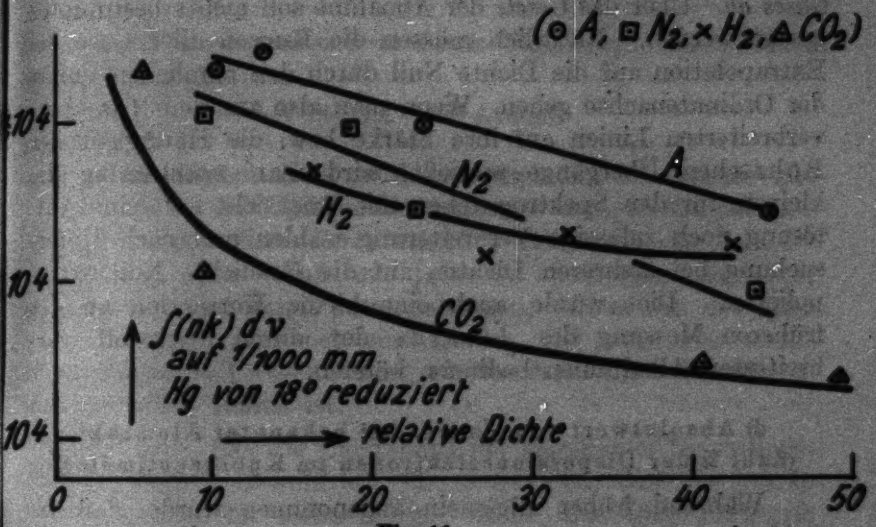


Fig. 11.

diese Häufigkeit durch äußere Einwirkung, insbesondere durch störende Atome, beeinflußt? Zur Beantwortung dieser Frage bestimmten wir aus den nk-Kurven das $\int (nk)\, d\nu$ mit dem Planimeter. Da jeder nk-Wert und daher auch $\int (nk)\, d\nu$

---

wenn die Koeffizienten der Atome β_X, β_Y, ... sind:

$$\beta = \frac{\lambda\beta_X + \mu\beta_Y + \nu\beta_Z + \dots}{\lambda + \mu + \nu + \dots}.$$

Daraus würde z. B. folgen, daß Isomere bei gleicher Molekülzahl gleiche Verbreiterung geben. Wenn diese Formel auch durch eine nicht veröffentlichte Aufnahme mit Äthylalkohol bestätigt wurde, so liegt doch noch zu wenig Versuchsmaterial in dieser Richtung vor, als daß die Allgemeingültigkeit dieser Beziehung behauptet und daraus Schlüsse auf den Mechanismus der Verbreiterung gezogen werden könnten.

der Quecksilberatomzahl streng proportional ist, sind zur Gewinnung einer charakteristischen Größe in Fig. 11 die Werte von $\int (n\,k)\,d\,\nu$, alle reduziert auf $^1/_{1000}$ mm Quecksilberdampfdruck bei 18° als Ordinaten, die relativen Dichten als Abszissen gezeichnet. Dabei sind der Deutlichkeit halber nur Mittelwerte der unter gleichen Bedingungen gemachten Aufnahmen eingetragen (Einzelwerte vgl. Schlußtabelle). Die Kurven geben in der Tat einen Einfluß der Dichte des zugefügten Gases. Bei allen untersuchten Gasen *nimmt die durch* $\int (n\,k)\,d\,\nu$ *gemessene Gesamtabsorption mit wachsender Dichte des störenden Gases ab.* Über das *Gesetz* der Abnahme soll nichts bestimmtes gesagt werden. Natürlich müssen die Kurven aller Gase bei Extrapolation auf die Dichte Null durch den nämlichen Punkt der Ordinatenachse gehen. Wenn man also aus dem $\int (n\,k)\,d\,\nu$ verbreiterten Linien auf ihre Stärke bzw. die Häufigkeit der Bohrschen Übergänge schließt, wird man zweckmäßig die kleinste für den Spektrographen mit Rücksicht auf seine Auflösung noch zulässige Verbreiterung wählen und nach Untersuchung bei mehreren Dichten auf die Gasdichte Null extrapolieren. Dies würde auch eine kleine Korrektion an der früheren Messung des $\int (n\,k)\,d\,\nu$ der durch Stickstoff verbreiterten Alkalilinien bedingen können.

d) Absolutwert von $\int (n\,k)\,d\,\nu$ bei bekannter Atomzahl (Zahl $\mathfrak{N}$ der Dispersionselektronen im Kubikzentimeter).

Während früher allgemein angenommen wurde, daß die Zahl der die Absorption und Dispersion bedingenden Resonatoren (Elektronen) klein gegenüber der Zahl der Atome des absorbierenden Dampfs sei, konnten Füchtbauer und Hofmann a. a. O. zuerst zeigen, *daß beim Rechnen nach der klassischen Strahlungstheorie die Zahl der absorbierenden Resonatoren für das erste Linienpaar der Hauptserie des Cäsiums annähernd gleich der der Metallatome ist.* Für die Hg-Linie 2537 ergibt sich aus unseren Messungen ein kleinerer Wert. Nach der klassischen Strahlungstheorie ist die Zahl der die Absorption und Dispersion bedingenden Resonatoren (quasielastisch gebundenen Elektronen):

$$\mathfrak{N} = \frac{4\,\nu\,m}{e^2} \int_0^\infty (n\,k)\,d\,\nu\,,$$

Dieser Ausdruck ist der nämliche, ob man nun mit Drude formal nur eine Art von Resonatoren mit Reibungsdämpfung oder ob man, wie wir es tun, Oszillatoren ohne Reibungsdämpfung annimmt, deren Eigenfrequenzen aber infolge von Störungen einen engen Spektralbereich in kontinuierlich veränderlicher Anzahl erfüllen. Setzen wir in diese Formel den aus unseren Messungen durch Extrapolation auf die Dichte Null des störenden Gases folgenden Wert von $5 \cdot 10^4$, so ergibt sich für die Zahl der Oszillatoren im Kubikzentimeter:

$$\mathfrak{N} = 9{,}8 \cdot 10^{11}.$$

Andererseits befinden sich in 1 ccm Hg-Dampf von 18° und $^1/_{1000}$ mm Druck

$$N = 33{,}3 \cdot 10^{12} \text{ Atome.}$$

Das Verhältnis $N/\mathfrak{N}$ wird also etwa 35. Wir sehen: Obwohl die Linie 2537 gleichfalls ein erstes Hauptserienglied ist, *ist die Zahl der Resonatoren erheblich kleiner als die Zahl der Dampfatome*, derart, daß rund jedes 35. Atom einen Resonator trägt. Dies wird damit zusamenhängen, daß es von der nämlichen Bahn $1S$ aus noch eine andere, und zwar sehr starke Absorptionslinie $1S - 2P$ gibt, die das erste Glied der Hauptserie einfacher Linien ist.

Wir haben hier die Darstellung der klassischen Dispersionstheorie gewählt, obwohl wir überzeugt sind, daß die Stärke der Spektrallinien vielmehr im Sinne der Quantentheorie durch die Übergangswahrscheinlichkeiten (wie diese Phys. Z. 21. S. 322. 1920 berechnet) bestimmt wird. Um so beachtenswerter ist das obige einfache Verhalten der ersten Paare der Alkalihauptserien, für welche die Absorption (natürlich auch die Emission) aus der klassischen Theorie richtig berechnet wird unter der Annahme, daß jedes Atom einen Resonator trägt; das Resultat der klassischen Rechnung liefert dann direkt den quantentheoretischen Wahrscheinlichkeitsfaktor. Darin äußert sich eine *hinsichtlich der Intensitäten bestehende merkwürdige „Korrespondenz" des Ergebnisses der klassischen und der Quantentheorie.* Wegen dieser Korrespondenz ist es vielleicht übersichtlicher, die Intensität einer Linie durch die Resonatorenzahl $\mathfrak{N}$ bzw. die Resonatorenzahl pro Atom $\mathfrak{N}/N$ zu charakterisieren, als durch die Wahrscheinlichkeitsfaktoren P.

c) Verschiebung des Maximums.

Humphreys und Mohler fanden[1]), daß Spektrallinien durch hohen Druck nach langen Wellen verschoben werden. Doch ist die bisher wohl stets angewandte Methode, den Funken oder Bogen unter höherem Druck zu erzeugen, vielleicht nicht so geeignet, die Wirkung verschiedener Gase rein

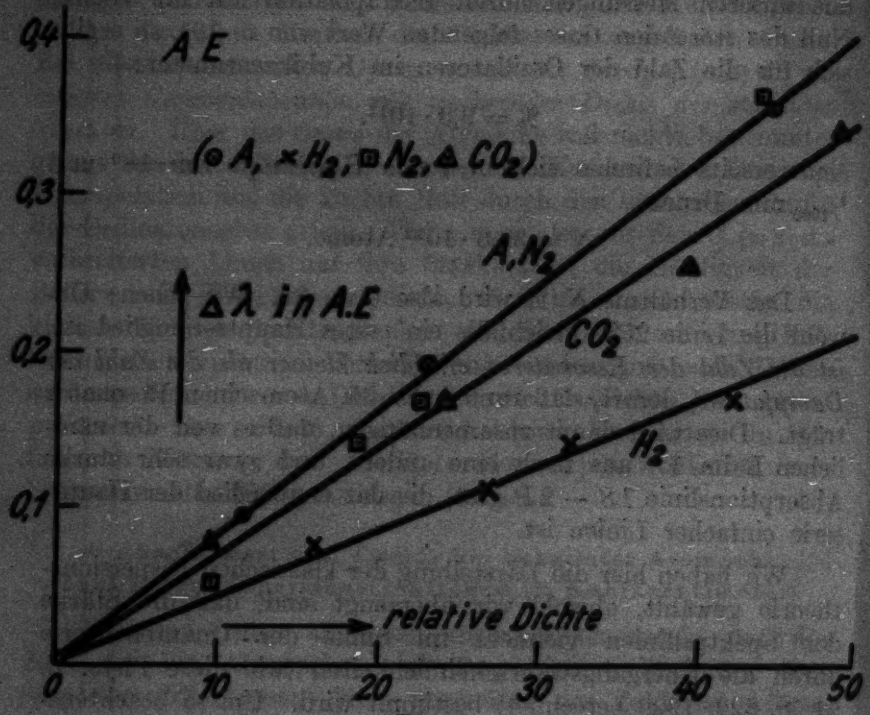


Fig. 12.

zu beobachten. Dagegen lagen bei unserer Versuchsanordnung scharf definierte Verhältnisse vor. Die Verschiebung war an den Registrierkurven unserer Absorptionslinie gut zu messen. Dabei maßen wir den Abstand des Absorptionsmaximums von einer sehr scharfen Linie 2540 unseres Beleuchtungsfunkens, die sich auch auf den Registrierplatten als deutlicher Zacken vom kontinuierlichen Grund abhob. Den Abstand der ungestörten Linie 2537 von dieser Marke bestimmten wir aus einer Aufnahme unter Atmosphärendruck und lineare Fort-

1) Literatur vgl. Kaysers Handbuch der Spektroskopie.

setzung bis zur Dichte Null. Fig. 12 gibt die Verschiebung des Maximums $\Delta\lambda$ gegenüber der ungestörten Linie in Å.-E. als Funktion der relativen Dichte des störenden Gases. *Bei allen Gasen ist die Verschiebung der relativen Dichte gut proportional. Sehr deutlich ist eine spezifisch verschiedene Stärke der Wirkung der einzelnen Gase.* Da diese Verschiedenheit noch nicht beobachtet zu sein scheint, geben wir in nachstehender Tabelle die Verschiebung $\Delta\lambda$ für die relative Dichte 1.

Gas	A	H_2	N_2	O_2	CO_2	H_2O
$\Delta\lambda$ in Å.-E.	0,00800	0,00422	0,00800	(0,0079)	0,00685	0,00500

Die Zahl für O_2 ist eingeklammert, da nur eine, aber gute Beobachtung vorliegt.

Zum Schluß geben wir alle Beobachtungen in Form einer Tabelle an. In dieser bedeutet: t die Temperatur, P den Druck in Atmosphären, d die relative Dichte, b die Halbwertsbreite in sec^{-1}, J_{red} das auf $^1/_{1000}$mm Hg-Dampf von 18° reduzierte $\int (n\,k)\,d\nu$, $\Delta\lambda$ die Verschiebung des Maximums in Å.-E.

Zusammenfassung.

Die Untersuchung der Quecksilberlinie 2537 unter dem Einfluß zugesetzter Gase ergab folgende Resultate:

1. Die *Form* (Intensitätskurve) einer durch fremdes Gas verbreiterten Spektrallinie hängt vom verbreiternden Gas ab: 2537 gibt mit Argon, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlensäure, Wasserdampf eine unsymmetrische, mit Wasserstoff dagegen eine symmetrische Intensitätskurve.

2. Die Halbwertsbreite wächst der Dichte des störenden Gases proportional. Die Verbreiterungskoeffizienten wurden für sechs verschiedene Gase ermittelt.

3. Die Gesamtabsorption $\int (n\,k)\,d\nu$ nimmt mit zunehmender Verbreiterung bei gleich gehaltener Zahl der absorbierenden Atome ab.

4. Die klassisch gerechnete Resonatorenzahl ist bei der Linie 2537 etwa 85mal kleiner als die Atomzahl.

5. Die Verschiebung des Maximums der Absorption nach langen Wellen ist bei jedem Gas der Dichte proportional. Die

Nr.	t	P	d	b	$J_{red.}$	$\Delta\lambda$
			Argon:			
72b	19,0	10,4	10,0	$1{,}08 \cdot 10^{11}$	$4{,}30 \cdot 10^{4}$	0,088
72a	19,0	14,0	13,0	1,28	4,40	0,100
63a	26,9	25,5	23,0	2,15	3,70	0,186
63b	27,9	25,5	23,0	2,31	4,20	0,193
69b	38,6	50,0	44,0	4,59	3,40	0,352
69a	38,8	50,3	45,0	4,65	3,40	—
			Wasserstoff.			
23	27,5	17,8	16,2	2,42	3,56	0,067
24	28,5	17,5	15,8	2,42	3,80	0,083
25	31,1	30,0	27,1	3,15	3,05	0,097
26	34,5	30,0	26,7	3,56	3,30	0,111
27	34,5	30,0	26,7	3,34	3,38	0,141
28	34,5	36,0	32,0	3,75	3,29	0,141
29	40,5	50,0	42,4	5,52	3,22	0,170
			Stickstoff:			
5a	18,1	10,0	9,4	0,90	4,07	0,053
6a	18,1	10,2	9,5	0,91	4,09	0,053
6b	29,0	25,4	23,0	2,05	3,35	0,170
5b	28,9	25,3	22,9	2,00	3,54	0,164
17a	26	20,0	18,4	1,68	4,28	0,141
18a	25,9	20,0	18,4	1,60	3,51	0,141
21a	24,4	20,3	18,6	1,62	4,05	0,149
16b	37,4	50,0	44,0	3,82	3,30	0,375
17b	37,5	50,0	44,0	3,50	2,55	—
18b	37,5	50,0	44,0	3,75	2,63	0,356
19	37,5	49,7	43,7	3,72	2,79	0,360
20	37,5	49,7	43,7	3,95	3,20	0,360
21b	35,9	50	44,2	3,77	2,97	0,360
			Sauerstoff:			
86b	33,0	34,7	31,0	2,52	2,90	0,244
			Kohlensäure:			
83a	18,0	5,90	5,50	0,795	4,30	—
82a	26,8	9,50	9,00	1,18	3,20	0,070
9a	27,2	10,1	9,80	1,38	3,10	0,091
10a	27,3	10,0	9,70	1,38	2,76	0,082
11a	27,2	10,1	9,80	—	3,07	0,082
9b	38,5	25,2	24,0	2,63	2,33	—
10b	38,5	25,2	24,0	2,57	2,17	0,170
11b	38,6	25,2	24,0	2,51	2,17	—
78a	46,3	38,3	39,4	5,17	2,50	0,252
80b	48,6	42,5	44,5	6,05	—	0,305
81b	48,6	40,5	41,7	5,59	2,40	0,305
84b	51,3	46,7	49,5	6,82	2,36	0,345
81a	48,5	45,5	48,5	6,21	2,35	0,335
			Wasserdampf			
29b	222	23,7	14,8	1,74	—	0,076
32a	224	24,7	15,3	1,76	—	0,076
43b	225	25	15,8	1,73	—	0,087

einzelnen Gase verursachen verschieden starke Verschiebung. Die Koeffizienten werden für sechs verschiedene Gase mitgeteilt.

Die hier mitgeteilten Untersuchungen wurden in den Jahren 1920 bis März 1922 im Physikalischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt. Hrn. Prof. Paschen sind wir für reichliche Überlassung von Apparaten und Einrichtungen seines Instituts zu großem Dank verpflichtet. Die Gesellschaft für Lindes Eismaschinen überließ uns freundlichst eine Argonbombe.

(Eingegangen 9. März 1923.)

16. *Linienspektren und Atombau; von Niels Bohr.*

§ 1. Allgemeine Gesichtspunkte.

Seit der Entdeckung der für die Elemente charakteristischen Linienspektren war es die allgemeine Überzeugung der Physiker, daß man in diesen Spektren ein wertvolles Mittel zur Erforschung des Atombaues besaß. Die Hoffnung, auf diesem Wege vordringen zu können, wurde vor allem gestützt durch die Entdeckung der eigentümlichen Gesetze, welche die Schwingungszahlen der Linien mancher Spektren befolgen, und dies mit einer in der Physik sonst unerreichten Genauigkeit. Diese Sachlage ist ja der Anlaß für die Bemühungen gewesen, die auf die Ausmessung der Spektren sowie auf die Entwirrung der Spektralgesetze verwandt worden sind. Hiervon bekommt man wohl den stärksten Eindruck durch das große Werk, mit dem Kayser[1]), der selbst an der Bewältigung dieser beiden Aufgaben einen hervorragenden Anteil hat, die physikalische Literatur bereichert hat und das stets ein unentbehrliches Hilfsmittel für die experimentelle sowie für die theoretische spektroskopische Forschung gewesen ist.

Die Bestrebungen, das empirische spektroskopische Material für die Probleme des Atombaues theoretisch zu verwerten, wurden besonders verlockend durch die allmähliche Erkenntnis, daß eine sinngemäße Deutung der Spektralgesetze auf Grund der klassischen Mechanik und Elektrodynamik nicht durchführbar war.[2]) Diese Schwierigkeit trat noch schärfer hervor

1) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. I—VI. Leipzig 1900—1912.

2) In dem Buche von H. Konen, Das Leuchten der Gase und Dämpfe, Braunschweig 1913, das eine Übersicht über die Resultate der empirischen Spektroskopie enthält, findet sich am Schluß eine interessante Zusammenstellung der Deutungsversuche der Spektralgesetze auf Grund der Vorstellungen der klassischen Mechanik und Elektrodynamik.

durch den großen Fortschritt unserer Kenntnisse vom Atombau, den die Untersuchungen über die elektrischen Entladungen in Gasen und die radioaktiven Phänomene gebracht haben. Das Ergebnis dieser Untersuchungen war, daß die Atome aus elektrischen Teilchen, und zwar negativen Elektronen und positiven Kernen, aufgebaut sind, deren Dimensionen außerordentlich klein sind verglichen mit der Größe des ganzen Atoms, wie sie sich aus der Raumerfüllung der Stoffe ergibt. So nehmen wir auf Grund der Rutherfordschen Vorstellung des *Kernatoms* an, daß ein Atom eines Elementes aus einem zentralen positiven Kern besteht, der der Sitz des ganz überwiegenden Teiles der Atommasse ist, und den Elektronen umkreisen, deren Anzahl im neutralen Atom eben gleich ist der sogenannten Atomnummer, welche die Stelle des Elementes im periodischen System bezeichnet. Solange wir auf die Prinzipien der gewöhnlichen Mechanik und Elektrodynamik bauen, ist diese Vorstellung aber nicht vereinbar mit der Forderung der Stabilität der Atome, die in den spezifischen Eigenschaften der Elemente zum Ausdruck kommt, und von der eben die Linienspektren nicht am wenigsten ein schlagendes Zeugnis ablegen.

Inzwischen hatten aber die Physiker in dem sogenannten Wärmestrahlungsgesetz bereits einen Prüfstein für die Anwendbarkeit der klassischen Gesetze auf die Emission und Absorption von Strahlung durch Atome gefunden, der unabhängig von speziellen Voraussetzungen über deren Bau ist. Die theoretischen Untersuchungen über das Wärmestrahlungsgesetz hatten nun nicht nur das Scheitern der klassischen Elektrodynamik mit Sicherheit ergeben, sondern sogar auch einen Hinweis gegeben, in welcher Richtung die notwendigen Änderungen der klassischen Gesetze zu suchen waren. So wurde durch die wohlbekannte Planckschе Herleitung dieses Gesetzes der Anstoß zur Entwicklung der sogenannten *Quantentheorie* gegeben.

Der Versuch, die auf dem Gebiete des Atombaues gewonnenen Resultate mit den Ergebnissen der Spektroskopie in Verbindung zu bringen, führte nun zu einer Formulierung der Prinzipien der Quantentheorie, die direkt darauf hinzielte, von der Stabilität der Atome sowie vom Charakter der Gesetz-

mäßigkeiten der Linienspektren Rechenschaft zu geben.[1]) Diese Formulierung beruht auf der Aufstellung der folgenden Postulate:

I. Unter den denkbaren Bewegungszuständen eines Atomsystems gibt es eine Anzahl von sogenannten *stationären Zuständen*, in denen zwar die Bewegung der Teilchen in großem Umfang die klassischen mechanischen Gesetze erfüllt, die sich aber durch eine eigentümliche, mechanisch unerklärbare Stabilität auszeichnen, die zur Folge hat, daß jede bleibende Veränderung in der Bewegung des Systems in einem vollständigen Übergang von einem stationären Zustand zu einem anderen bestehen muß.

II. Während, im Widerspruch zur klassischen Elektrodynamik, in den stationären Zuständen selbst keine Ausstrahlung vom Atom stattfindet, kann ein Übergang zwischen zwei stationären Zuständen von der Emission elektromagnetischer Strahlung begleitet sein, welche dieselbe Beschaffenheit hat wie diejenige, die nach der klassischen Theorie von einem elektrischen Teilchen ausgesandt wird, das eine harmonische Schwingung mit konstanter Schwingungszahl vollführt. Diese Schwingungszahl ν hat indessen keinen einfachen Zusammenhang mit der Bewegung der Teilchen des Atoms, sondern ist durch die sogenannte *Frequenzbedingung*

$$\nu = \frac{E' - E''}{h} \tag{1}$$

gegeben, wo h die Plancksche Konstante und E' und E'' die Energiewerte des Atoms in dem Anfangs- und Endzustand des Ausstrahlungsprozesses bedeuten. Umgekehrt kann eine Bestrahlung des Atoms mit einem Wellenzug dieser Schwingungszahl zu einem Absorptionsprozeß Anlaß geben, bei dem das Atom von dem zweitgenannten stationären Zustand in den ersteren zurückgeführt wird.

Während das erste Postulat auf die allgemeinen Stabilitätseigenschaften der Atome hinzielt, faßt das zweite Postulat in erster Linie die Existenz von aus scharfen Linien bestehenden

1) Vgl. N. Bohr, Phil. Mag. (6) 26. S. 1, 476, 857. 1913. In deutscher Übersetzung: Abhandlungen über Atombau, Braunschweig 1921 (im folgenden als „Abh. über Atombau" zitiert) S. 1, 26, 52.

Spektren ins Auge. Die Bedingung (1), deren Verwandtschaft mit den in der Einsteinschen Theorie des lichtelektrischen Effektes benutzten Annahmen ersichtlich ist, gab nun eine Grundlage für eine Deutung der empirischen Spektralgesetze.

Gemäß dem allgemeinsten dieser Gesetze, dem von Ritz formulierten *Kombinationsprinzip*, kann die Schwingungszahl ν jeder Linie eines Spektrums durch die Formel

$$\nu = T' - T'' \tag{2}$$

dargestellt werden, worin T' und T'' zwei sogenannte Spektralterme bedeuten, die einer für das betreffende Spektrum charakteristischen Mannigfaltigkeit von Spektraltermen angehören. Dieses Prinzip, das den Gesetzen, welche die Schwingungszahlen mechanischer Systeme regeln, ganz fremdartig gegenübersteht, läßt auf Grund der Postulate eine einfache Interpretation zu, indem wir nämlich die Termwerte T mit Rücksicht auf die Bedingung (1) direkt gleichsetzen können den durch h dividierten Energiewerten E in den verschiedenen stationären Zuständen des das Spektrum emittierenden Atoms.

Der vollständige Bruch der Theorie mit den Vorstellungen der klassischen Elektrodynamik tritt in dieser Deutung des Kombinationsprinzips besonders auffallend zutage. In der Tat enthält diese Deutung die Annahme, daß die Beschaffenheit der emittierten Strahlung selbst bei gleichem Bewegungszustand des Atoms beim Beginn des Strahlungsprozesses je nach dem Zustand des Atoms am Ende des Prozesses eine ganz verschiedene sein kann. Nichtsdestoweniger werden wir sehen, daß es in gewissem Sinne möglich ist, die Theorie als eine sinngemäße Verallgemeinerung der klassischen Strahlungstheorie anzusehen. So können wir das Vorkommen eines jeden der verschiedenen mit Ausstrahlung verbundenen Übergangsprozesse auf eine gewisse der in der Atombewegung auftretenden harmonischen Schwingungskomponenten zurückführen, die nach der klassischen Theorie die in der emittierten Strahlung auftretenden Wellenzüge bestimmen würden. Diesen Zusammenhang zwischen Spektrum und Atombewegung bezeichnen wir als *Korrespondenzprinzip*. In bezug auf die Deutung der Spektralgesetze hat dieses Prinzip insbesondere ermöglicht, eine einfache Erklärung zu geben für die schein-

bare Launenhaftigkeit im Auftreten der durch das Kombinationsprinzip vorausgesagten Linien.

§ 2. Quantentheorie der Periodizitätssysteme.

Die Formulierung des Korrespondenzprinzips stützt sich auf eine quantentheoretische Untersuchung von Atomsystemen, bei denen die Bewegung der Teilchen in eine Mannigfaltigkeit von harmonischen Komponenten mit diskreten Schwingungszahlen aufgelöst werden kann, d. h. daß die Verschiebung jedes Teilchens in einer gegebenen Richtung als Funktion der Zeit sich durch einen Ausdruck der folgenden Form darstellen läßt:

$$(3) \qquad \xi = \sum C_{\tau_1 \dots \tau_r} \cdot \cos\left[2\pi(\tau_1 \omega_1 + \dots + \tau_r \omega_r) t + \gamma_{\tau_1 \dots \tau_r}\right],$$

worin $\tau_1 \dots \tau_r$ positive oder negative ganze Zahlen und die Größen $\omega_1 \dots \omega_r$ die Grundfrequenzen bedeuten. Ihre Anzahl r, die als der Periodizitätsgrad der Bewegung bezeichnet werden kann, ist eindeutig durch die Bedingung festgelegt, daß zwischen ihnen keine Verbindung der Form

$$m_1 \omega_1 + \dots + m_r \omega_r = 0$$

bestehen soll, worin $m_1 \dots m_r$ positive oder negative ganze Zahlen bedeuten. Im allgemeinen ist dabei die Summation in (3) über alle positiven und negativen Werte der Zahlen $\tau_1 \dots \tau_r$ zu erstrecken.

Die stationären Zustände solcher r-fach periodischen Systeme sind nun durch r *Zustandsbedingungen* der Form

$$(4) \qquad J_k = n_k h \qquad (k = 1, \dots r)$$

gegeben, wo h die Plancksche Konstante, $n_1 \dots n_r$ ganze positive Zahlen, die sogenannten *Quantenzahlen* bedeuten, während $J_1 \dots J_r$ eine Anzahl von Größen bedeuten, die mechanische Eigenschaften der Bewegung charakterisieren, und welche die Bedingung

$$(5) \qquad \delta E = \sum_k \omega_k \delta J_k$$

erfüllen, wenn E die totale Energie des Systems bedeutet, und wo das Differentialzeichen δ sich auf den Unterschied der Werte einer Größe in zwei benachbarten Bewegungszuständen bezieht. Durch diese Bedingung werden die Größen J nur bis

auf additive Konstanten festgelegt. Diese sind aber vollständig bestimmt durch die weitere Bedingung

$$\sum_k \omega_k J_k = \overline{\sum_i p_i q_i}, \tag{6}$$

wo $q_1 \ldots q_s$ beliebig gewählte, unser System von s Freiheitsgraden beschreibende generalisierte Ortskoordinaten und $p_1 \ldots p_s$ die zugehörigen Impulskoordinaten bedeuten, und wo der Strich auf der rechten Seite bedeutet, daß der Mittelwert zu bilden ist über Zeiten, die lang sind verglichen mit den Grundperioden der Bewegung.

Gemäß den Bedingungen (1) und (4) bekommen wir nun für die Schwingungszahl ν der Strahlung, die bei einem Übergang zwischen zwei durch die Werte $n_1' \ldots n_s'$ und $n_1'' \ldots n_s''$ der Quantenzahlen charakterisierten stationären Zustände emittiert wird:

$$\nu = \frac{1}{h}(E' - E'') = \frac{1}{h}\int_{''}^{'} \sum \omega_k \, dJ_k = \overline{\sum (n_k' - n_k'') \omega_k}, \tag{7}$$

wo der Mittelwert auf der rechten Seite der Gleichung (7) über die Bewegungszustände zu nehmen ist, die in dem s-dimensionalen J-Raum durch eine gerade Verbindungslinie zwischen den den stationären Zuständen entsprechenden Punkten $(J_1' \ldots J_s')$ und $(J_1'' \ldots J_s'')$ dargestellt werden.

In der Grenze, wo die Werte der Quantenzahlen groß sind, verglichen mit deren Differenzen $n_k' - n_k''$, können wir bei der Mittelwertbildung die Größen ω als Konstante betrachten und bekommen die asymptotische Gleichung

$$\nu \sim \sum_k \omega_k (n_k' - n_k''). \tag{8}$$

In dieser Grenze fällt also die Schwingungszahl der Strahlung asymptotisch zusammen mit der Schwingungszahl derjenigen harmonischen Komponente in der Bewegung, für welche die Gleichungen gelten

$$\tau_k = n_k' - n_k''. \tag{9}$$

Um in der Grenze großer Quantenzahlen einen Anschluß der statistischen Resultate der Quantentheorie an die klassische Theorie zu erreichen, werden wir also dazu geführt, das Vorkommen von Übergängen zwischen zwei stationären Zuständen

als durch das Auftreten einer durch (9) definierten harmonischen Komponente in der Bewegung, oder genauer im elektrischen Moment des Systems, bedingt anzusehen. Die Überlegung, daß es sich nur um ein statistisches Resultat und nicht etwa um ein allmähliches Verschwinden des fundamentalen Unterschiedes der Quantentheorie und der klassischen Theorie im Gebiet großer Quantenzahlen handelt, führt uns weiter dazu, den in diesem Grenzgebiet nachgewiesenen Zusammenhang zwischen dem Vorkommen von Strahlungsübergängen und dem Auftreten von harmonischen Bewegungskomponenten im Atom, die sich nach (9) den Übergängen zuordnen lassen, als ein allgemeines quantentheoretisches Gesetz anzusehen, das bei beliebigen Werten der Quantenzahlen Geltung hat. Dieses Gesetz stellt den Inhalt des oben erwähnten *Korrespondenzprinzips* dar, und wir bezeichnen die zugeordnete Bewegungskomponente als die mit dem Übergange korrespondierende harmonische Schwingung.

Bei Problemen statistischer Natur ist außer der Festlegung der stationären Zustände eines Systems auch die Kenntnis der Gewichte erforderlich, die den einzelnen stationären Zuständen bei der Berechnung der Wahrscheinlichkeit einer Verteilung der Energie auf eine große Anzahl von Atomen zuzuschreiben ist. Eine Grundlage zur Behandlung dieses Problems ist in einer von Ehrenfest aus dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie abgeleiteten allgemeinen Bedingung enthalten, die verlangt, daß bei einer kontinuierlichen Transformation eines Systems die statistischen Gewichte der einzelnen stationären Zustände sich nicht ändern, solange der Periodizitätsgrad unverändert bleibt. Für Systeme, für welche der Periodizitätsgrad der Anzahl s der Freiheitsgraden gleich ist, führt diese Bedingung mit sich, daß allen stationären Zuständen dasselbe Gewicht h^s beizulegen ist. Für die sogenannten „entarteten" Systeme dagegen, wo der Periodizitätsgrad kleiner ist als die Zahl der Freiheitsgrade, ist das Gewicht der einzelnen durch (5) definierte Zustände im allgemeinen verschieden. Dieses Gewicht kann aber einfach ermittelt werden durch einen Vergleich mit einem durch eine kleine Transformation des ursprünglichen Systems hervorgebrachten nichtentarteten System, indem das Gewicht der ursprünglichen stationären Zustände gleich

der Summe der Gewichte der im Grenzfall der Entartung zusammenfallenden Zustände des transformierten Systems ist.[1])

Das einfachste Beispiel der Anwendung der besprochenen Prinzipien der Quantentheorie ist nun eben dasjenige System, das in der Planckschen Wärmestrahlungstheorie betrachtet wurde, nämlich ein elektrisch geladenes Teilchen, das mit einer charakteristischen Eigenfrequenz rein harmonische Schwingungen um eine Gleichgewichtslage vollführt. In diesem Fall ist das elektrische Moment des Systems einfach gegeben durch die Formel

$$\xi = C\cos(2\pi\omega_0 t + \nu), \tag{10}$$

worin ω_0 die konstante Eigenfrequenz bedeutet. Aus den Gleichungen (5) und (6) folgt nun unmittelbar, daß hier die Bedingung (4) gleichbedeutend ist mit der wohlbekannten Planckschen Formel

$$E_n = n h \omega_0, \tag{11}$$

wenn mit E_n die Energie im n^{ten} stationären Zustand bezeichnet wird. Wenn wir nun gemäß (1) die Frequenz der bei einem Übergang zwischen zwei stationären Zuständen mit den Quantenzahlen n' und n'' emittierten Strahlung berechnen, bekommen wir

$$\nu = (n' - n'')\omega_0. \tag{12}$$

Im Hinblick auf (10) fordert nun das Korrespondenzprinzip gemäß (9), daß unter Emission von Strahlung nur solche Übergänge vorkommen können, bei denen $n' - n'' = 1$ ist. Wie in der ursprünglichen Planckschen Theorie angenommen, kommen wir also zu dem einfachen Resultat, daß die Beschaffenheit der emittierten Strahlung in diesem Fall dieselbe ist, wie es nach der klassischen Theorie zu erwarten wäre.

---

1) Eine ausführliche Darstellung der Theorie ist vom Verfasser in einer zusammenfassenden Abhandlung „On the quantum theory of line spectra", Schriften der Kopenhagener Akademie 1918, gegeben, von der kürzlich eine deutsche Übersetzung erschienen ist (Über die Quantentheorie der Linienspektren, Braunschweig 1922). Dort finden sich auch ausführliche Hinweise auf die ältere Literatur. Vgl. auch N. Bohr, Zeitschr. f. Phys. 13. S. 117. 1923, wo eine kürzere Zusammenfassung des jetzigen Standes der Theorie gegeben ist.

Im Falle eines linearen Oszillators ist ferner nach dem obigen das statistische Gewicht der verschiedenen stationären Zustände, wie es auch in der ursprünglichen Planckschen Theorie angenommen wurde, das gleiche. Im Falle eines isotropen Oszillators mit zwei oder drei Freiheitsgraden ist das statistische Gewicht mit $(n+1)$ bzw. $(n+1)(n+2)/2$ proportional.

§ 3. Das Wasserstoffspektrum.

Ein fast ebenso einfaches System wie der Plancksche Oszillator findet sich nun in der Natur im *Wasserstoffatom* verwirklicht und gibt uns einen einfachen Ausgangspunkt für die Erklärung der Spektralgesetze. Nach der Rutherfordschen Vorstellung des Kernatoms besteht dieses aus einem positiv geladenen Kern, um den sich ein einziges Elektron bewegt. Wenn wir auf die Bewegung eines solchen Systems die Gesetze der Mechanik anwenden, so finden wir, daß die Bewegung der Teilchen mit außerordentlich hoher Annäherung eine rein periodische ist, indem diese sich in Ellipsenbahnen mit einem gemeinsamen Brennpunkt bewegen, der mit dem Schwerpunkt des Systems zusammenfällt. In diesem Fall läßt sich also das elektrische Moment des Atoms durch die Formel

$$\xi = \sum_\tau C_\tau \cos(2\pi\tau\omega t + \gamma_\tau) \tag{13}$$

darstellen, wo ω die Umlaufszahl der Teilchen bedeutet. Diese Umlaufszahl ω sowie die große Achse $2a$ der Bahn des Elektrons sind durch die folgenden einfachen Gleichungen bestimmt, die den wohlbekannten Keplerschen Gesetzen Ausdruck geben:

$$\omega = \sqrt{\frac{2W^3(M+m)}{\pi^3 e^4 N^3 m M}}, \quad 2a = \frac{Ne^2 M}{W(M+m)}, \tag{14}$$

worin Ne und e die elektrischen Ladungen des Kerns und des Elektrons, M und m deren Masse bedeuten, während W gleich ist der Arbeit, die erforderlich ist, um die Teilchen in unendlich großen Abstand voneinander zu bringen. Mittels einer einfachen Rechnung gemäß (5) und (6) folgt nun aus (14), daß

$$W = \frac{2\pi^2 N^2 e^4 m M}{J^2(M+m)}, \tag{15}$$

wo $J = \overline{\sum_i p_i \dot{q}_i}/\omega$ die Größe ist, die gemäß den Zustandsgleichungen (4) in den stationären Zuständen des Atoms durch die Bedingung

$$J = n h \tag{16}$$

festgelegt ist, in der n eine ganze Zahl bedeutet. Für die Energie und Bahndimensionen in den stationären Zuständen bekommen wir also

$$E_n = -W_n = -\frac{1}{n^2}\frac{2\pi^2 e^4 N^2 m M}{h^2 (M+m)}, \quad 2a_n = n^2 \frac{h^2}{2\pi^2 e^2 N m} \tag{17}$$

und für die Schwingungszahlen ν der vom System während eines Überganges emittierten Strahlung

$$\nu = K \frac{N^2}{1+\frac{m}{M}} \left(\frac{1}{n''^2} - \frac{1}{n'^2}\right), \tag{18}$$

wo

$$K = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3}. \tag{19}$$

Der Ausdruck (18) hat nun eben dieselbe Form wie die Balmersche Formel für das *Wasserstoffspektrum*, die bekanntlich das einfachste und das zuerst erkannte unter den empirischen Spektralgesetzen ist.

Bevor wir auf die nähere Diskussion dieser Übereinstimmung eingehen, wollen wir kurz darauf hinweisen, daß die Möglichkeit des Auftretens von Spektrallinien, die jeder Kombination der Werte der beiden Zahlen n' und n'' entsprechen, nach dem Korrespondenzprinzip darauf beruht, daß hier im elektrischen Moment des Atoms gemäß (13) Oberschwingungen vorkommen, die jedem Werte der Zahl τ entsprechen. Wir bekommen somit eine einfache Erklärung der eigentümlichen unbegrenzten Kombinationsmöglichkeit der in der Balmerformel auftretenden Spektralterme, die bekanntlich für Ritz eben der Anstoß zur Formulierung des allgemeinen Kombinationsprinzips war.

Was ferner die quantitative Wiedergabe der empirischen Werte für die Schwingungszahlen der Spektrallinien betrifft, zeigte es sich, daß innerhalb der Meßgenauigkeit der durch (19) gegebene Ausdruck für die Konstante K mit der empirischen Konstante der Balmerformel übereinstimmt. Dies ent-

spricht ganz den theoretischen Vorstellungen, weil für Wasserstoff $N = 1$ ist, und das Verhältnis m/M zu klein ist, um sich bei diesem Vergleich bemerkbar zu machen. Für die Bahndimensionen in den stationären Zuständen bekommt man weiter nach (17) eine Reihe von Werten für die große Achse der Elektronenbahn, die mit wachsendem n stark ansteigen. Für den Zustand $n = 1$, wo die Energie am kleinsten ist, und der als *Normalzustand* des Atoms bezeichnet werden kann, bekommen wir einen Wert für die große Achse der Bahn (ca. 10^{-8} cm), der von derselben Größenordnung ist, wie die Werte der Atomdimensionen, die sich aus der Raumerfüllung der Stoffe ergeben.

Eine weitere Stütze dieser Deutung des Wasserstoffspektrums[1]) bekam man durch die Erkenntnis, daß einige Spektrallinien, die wegen der Verwandtschaft ihrer formelmäßigen Darstellung zur Balmerformel früher dem Wasserstoff zugeschrieben wurden, in Wirklichkeit dem *Spektrum des einfach ionisierten Heliumatoms* angehören. Ein solches Atom besteht ja nach der Theorie aus einem Kern mit der Ladung $2e$, um den sich ein einziges Elektron bewegt. Es zeigte sich nun, daß die erwähnten Linien durch die Formel (18) wiedergegeben werden konnten, wenn $N = 2$ gesetzt wird. Ja, es war sogar durch einen Vergleich mit den Wasserstofflinien möglich, die kleine von dem Massenverhältnis m/M herrührende Korrektion als vorhanden nachzuweisen.

Bisher haben sich Spektren eines ionisierten Atoms, das aus einem höher geladenen Kern und einem einzigen Elektron besteht, nicht nachweisen lassen. Eine Stütze für die allgemeine Richtigkeit der Formel (18) hat man aber aus den von Moseley entdeckten Gesetzen der *Röntgenspektren* bekommen. Hier handelt es sich zwar nicht um ein Atom, das nur ein Elektron enthält, sondern um einen Prozeß, bei dem die Bewegung eines der inneren Elektronen im Atom sich ändert; für große Werte der Kernladungszahl N kann hier jedoch in erster Näherung von der Anwesenheit der anderen Elektronen abgesehen werden. Dieser Umstand ist von größter Bedeutung, weil er zuläßt, aus den Röntgenspektren die Kernladungszahl eindeutig festzulegen.

Während wir uns bisher auf die Betrachtung einfach

1) Abh. über Atombau, S. 8, 70.

periodischer Systeme stützen konnten, gibt schon die Erklärung des *Einflusses äußerer elektrischer und magnetischer Felder auf das Wasserstoffspektrum* Anlaß, Bewegungen von höherem Periodizitätsgrad zu betrachten.[1]) So beruht die Aufspaltung der Wasserstofflinien in Anwesenheit äußerer Felder darauf, daß diese Felder Störungen der einfachen Keplerbewegung des ungestörten Atoms verursachen. Dabei treten neue der Intensität der äußeren Felder proportionale Grundschwingungszahlen in der Bewegung auf, und wir bekommen durch Anwendung der Zustandsbedingungen (4) eine Mannigfaltigkeit von stationären Zuständen, die außer durch die bei der rein periodischen Bewegung des ungestörten Atoms vorhandene Quantenzahl, die wir als „Hauptquantenzahl" bezeichnen können, durch neu hinzukommende „Nebenquantenzahlen" charakterisiert sind. Für jeden Wert der Hauptquantenzahl bekommen wir daher nicht mehr einen einzigen Energiewert, sondern eine Anzahl von Energiewerten, die verschiedenen Werten der Nebenquantenzahlen entsprechen, und deren Differenzen der Intensität der äußeren Felder proportional sind. Gemäß der Frequenzbedingung (1) wird also jede Linie des Spektrums in Anwesenheit des Feldes in mehrere Komponenten aufgelöst, deren Abstände ebenfalls der Feldintensität proportional sind. In dieser Weise ist es in der Tat möglich gewesen, eine Erklärung der beim Stark- und Zeemaneffekt der Wasserstofflinien beobachteten Aufspaltungsbilder zu erreichen. Diese Effekte bieten zugleich eine besonders lehrreiche Anwendungsmöglichkeit des Korrespondenzprinzips, indem dieses Prinzip eine direkte Erklärung der Beschränkung der Kombinationsmöglichkeiten der aufgespaltenen Terme sowie der charakteristischen Polarisation der Komponenten, ja sogar ein Verständnis der

1) Eine kurze Darstellung der Theorie der Einwirkung äußerer Felder auf das Wasserstoffspektrum, so wie sie sich im Lichte des Korrespondenzprinzips gestaltet, findet sich in einem Vortrag des Verfassers in der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Berlin, der in Zeitschr. f. Phys. 2, S. 423. 1920 abgedruckt ist. Hinsichtlich des Anteiles der verschiedenen Forscher an der Entwicklung der Theorie sei auf diesen Vortrag verwiesen und auf einen demnächst in den Proceedings of the London physical Society erscheinenden Vortrag des Verfassers, wo eine mehr eingehende Behandlung mit ausführlichen Literaturangaben zu finden ist.

beobachteten Intensitätsverteilung im Aufspaltungsbild liefert. Die Deutung der in Rede stehenden Effekte, die man in dieser Weise erzielt, läßt einerseits die grundsätzliche Verschiedenheit, andererseits zugleich auch die formale Ähnlichkeit mit der Behandlungsweise des Problems auf Grund der klassischen Theorie erkennen. So weist die Deutung des Zeemaneffektes eine weitgehende Analogie auf mit der ursprünglichen Lorentzschen Theorie, deren grundsätzliche Bedeutung bekanntlich darin lag, daß sie in überzeugender Weise den Ursprung der Spektren auf Elektronenbewegungen zurückführte.

Eine Betrachtung der stationären Zustände des Wasserstoffatoms in äußeren Feldern gestattet weiter das statistische Gewicht der durch (16) angegebenen stationären Zustände des ungestörten Atoms zu bestimmen. Bei dieser Bestimmung ist jedoch zu beachten, daß mehrere der Zustände des nicht entarteten Systems, das unter dem Einfluß passend gewählter äußerer Kräfte hervorgebracht werden kann, mechanische Singularitäten aufweisen, die das Hineinfallen des Elektrons in den Kern mit sich bringen würden und deshalb auszuschließen sind. Die Untersuchung ergibt, daß das statistische Gewicht des n-ten Zustandes gleich $n(n+1)\,h^3$ ist.

Bis jetzt haben wir davon abgesehen, daß die Linien des Wasserstoffspektrums bei Beobachtung mit großer Dispersion die sogenannte *Feinstruktur* aufweisen. Diese beruht darauf, daß schon die Bewegung des ungestörten Wasserstoffatoms strenggenommen keine rein periodische ist. Wegen der kleinen Änderung der Masse des Elektrons mit seiner Geschwindigkeit ist nämlich die Elektronenbahn keine geschlossene Ellipse, sondern das Perihel vollführt eine langsame Drehung, die eine hinzukommende Grundschwingungszahl von sehr kleiner Größe und somit gemäß den Zustandbedingungen (4) das Auftreten einer neuen Quantenzahl in der Mannigfaltigkeit der stationären Zustände mit sich bringt. Ein charakteristischer Zug der Theorie der Feinstruktur besteht darin, daß die Exzentrizität der Ellipsenbahn durch die hinzukommende Quantenbedingung festgelegt ist. Es ist aber ein Mißverständnis, wenn angenommen wird, daß eine derartige Festlegung der Ellipsenbahnen schon für die Deutung der Balmerformel erforderlich ist. Die große Instabilität der beobachteten Feinstruktur gegenüber äußeren

Feldern, deren Intensität noch klein ist verglichen mit Feldintensitäten derjenigen Größenordnung, wie sie in Versuchen über den Stark- und Zeemaneffekt zur Anwendung kommen, zeigt eben in deutlichster Weise, daß die in der Theorie der Feinstruktur infolge der Periheldrehung hinzukommende Quantenbedingung schon durch den Einfluß solcher kleiner Felder hinfällig wird. Andererseits kann man erst dann erwarten, daß die Gültigkeit der Balmerformel wesentlich beeinträchtigt wird, wenn die äußeren Kräfte solche Intensität besitzen, daß sie imstande sind, die annähernd periodische Keplerbewegung des Atoms stark zu verändern. Die Theorie der Feinstruktur, die nicht nur für die Wasserstofflinien Geltung hat, sondern auch beim damit analogen Spektrum des ionisierten Heliumatoms sowie bei den Röntgenspektren eine glänzende Bestätigung fand, rührt bekanntlich von Sommerfeld[1]) her und gab den Anstoß zur Weiterentwicklung der quantentheoretischen Deutung der Spektralgesetze durch Heranziehung von Systemen mit höherem Periodizitätsgrad.

§ 4. Allgemeine Spektralgesetze der Elemente höherer Atomnummer.

Bei den Spektren der Elemente mit höherer Atomnummer treffen wir kompliziertere Verhältnisse als bei Wasserstoff. Jedoch gelang es bekanntlich, für manche Spektren empirische Spektralgesetze aufzustellen, die eine eigentümliche Analogie mit der formalen Darstellung des Wasserstoffspektrums besitzen. So können die Schwingungszahlen der Linien dieser Spektren, wenn wir zunächst von der Komplexstruktur (Dubletts, Tripletts usw.) der einzelnen Linien absehen, mit großer Annäherung durch die Formel dargestellt werden:

$$\nu = \frac{K}{(n'' + \alpha_k'')^2} - \frac{K}{(n' + \alpha_k')^2}, \tag{20}$$

wo n' und n'' ganze Zahlen sind, während α_k' und α_k'' zwei Glieder einer Folge von Konstanten bezeichnen, die für das betrachtete Spektrum charakteristisch sind. K ist die sogenannte Rydbergsche Konstante, die für alle unter gewöhnlichen Entladungsbedingungen hervorgebrachten Spektren, die sogenannten Bogenspektren, dieselbe ist und mit der Konstante der Balmerformel zusammenfällt. Ebenso wie das Wasserstoffspektrum

1) A. Sommerfeld, Münch. Ber. 1915.

wird ein Spektrum mit einem derartigen Bau ein *Serienspektrum* genannt, da sich die Linien in Reihen, den sogenannten Spektralserien, anordnen lassen, innerhalb welcher die Schwingungszahlen gegen bestimmte Grenzwerte konvergieren. Eine solche Serie wird durch die Formel (20) dargestellt, wenn man, bei der Benutzung von zwei bestimmten Konstanten α_k'' und α_k' die Zahl n'' unverändert läßt, während n' eine Folge von wachsenden Werten annimmt.

Der mehr komplizierte Bau der in Rede stehenden Spektren, verglichen mit dem des Wasserstoffspektrums, rührt einfach davon her, daß wir es hier mit Atomen zu tun haben, die mehr als ein Elektron enthalten, und wir daher mehr komplizierte Bewegungsformen erwarten müssen. In Anlehnung an die Deutung des Wasserstoffspektrums bekommt man aber zugleich ein Verständnis für das allgemeine Auftreten der Rydbergschen Konstante auf Grund der Annahme, daß wir bei der Emission der Bogenspektren mit Übergängen zwischen stationären Zuständen zu tun haben, in denen sich ein Elektron jedenfalls auf dem größten Teil seiner Bahn in einem Abstand vom Kern bewegt, der groß ist verglichen mit dem Abstand der anderen Elektronen vom Kern. Die Kraft, die dieses Elektron vom Rest des Atoms erfährt, wird dann offenbar annähernd gleich sein der Anziehung des Elektrons vom Kern im Wasserstoffatom in entsprechenden Abständen.

Diese Deutung des Ursprungs der Bogenspektren[1]) bekam bald eine überzeugende Stütze durch den bedeutungsvollen Befund von Fowler[2]), daß die sogenannten Funkenspektren, die von den Elementen in besonders kräftigen elektrischen Entladungen emittiert werden, in manchen Fällen durch eine Formel dargestellt werden können, die sich nur dadurch von der Formel (20) für die Bogenspektren unterscheidet, daß die Konstante K durch $4K$ ersetzt wird. Dies entspricht genau der theoretischen Erwartung, wenn angenommen wird, daß die Funkenspektren nicht von neutralen, sondern von einfach ionisierten Atomen emittiert werden. In diesem Fall wird ja ein Elektron, das sich in größerem Abstand vom Kern als die übrigen bewegt, annähernd derselben Kraft unterworfen sein

1) Abh. über Atombau, S. 11, 115.
2) A. Fowler, Trans. Roy. Soc. (A) 214. S. 225. 1914.

wie das Elektron im ionisierten Heliumatom. Kürzlich wurde diese Auffassung in sehr interessanter Weise durch die Entdeckung von Paschen[1]) ergänzt, wonach im Funkenspektrum des Aluminiums außer einem Serienspektrum der Fowlerschen Art ein Serienspektrum vorhanden ist, in dessen formelmäßiger Darstellung die Konstante K durch $9K$ ersetzt ist, und das demnach dem zweifach ionisierten Aluminiumatom zugeschrieben werden muß. Allgemein werden wir ein Serienspektrum, welches von einem Atom herrührt, das $p-1$ Elektronen verloren hat, während sich noch ein p-tes Elektron in größerem Abstand vom Kern bewegt als die übrigen Elektronen, ein *Serienspektrum p-ter Art* nennen.

Während die bisherigen Betrachtungen sich direkt auf die Deutung des einfachen Wasserstoffspektrums stützen, zeigt andererseits die größere Mannigfaltigkeit der Terme, die in den Spektren anderer Elemente auftreten, daß wir hier mit einer mehr verwickelten Bewegung des äußeren Elektrons als im Wasserstoffatom zu tun haben. Die Frage, die wir hier treffen, ist zunächst eine sehr schwierige, da das Problem der Bewegung in einem Atom mit mehreren Elektronen, wenn wir uns auf den Boden der gewöhnlichen Mechanik stellen, auf außerordentlich verwickelte Lösungen führt. Insbesondere muß hervorgehoben werden, daß die Bahnkonfiguration der inneren Elektronen im Atom sich nach den klassischen mechanischen Gesetzen als unstabil gegen die störenden Einflüsse des äußeren Elektrons erweisen würde. Nichtsdestoweniger ist es möglich gewesen, jedenfalls in formaler Hinsicht, eine eingehende Deutung der Gesetzmäßigkeiten der Serienspektren zu erzielen mittels der Einführung von einfachen Annahmen über den Charakter der Bewegung des äußeren Elektrons. So ist es, wenn wir von der Komplexstruktur absehen, gelungen, die Spektralterme zu klassifizieren und die Kombinationsregeln zu deuten durch die Annahme, daß die Abweichung dieser Bewegung von einer Keplerbahn in erster Annäherung in einer Präzession der großen Achse in der Bahnebene besteht. In der Tat führt, wie Sommerfeld[2]) zuerst nachwies, diese An-

1) F. Paschen, vgl. S. 142. Für die Kenntnis dieser Arbeit bin ich Hrn. Paschen zu Dank verpflichtet.

2) A. Sommerfeld, Münch. Ber. 1916.

nahme, nach der die Bewegung des Elektrons einer Zentralbewegung sehr ähnlich ist, zu einer Mannigfaltigkeit stationärer Zustände, die von derselben Art ist wie die Mannigfaltigkeit der in den Serienspektren auftretenden Terme. Zugleich liefert sie unter Heranziehung des Korrespondenzprinzips eine einfache Erklärung für die eigentümliche, für die Serienspektren charakteristische Begrenzung der Kombinationsmöglichkeiten dieser Terme.[1])

Eine Zentralbewegung kann immer aufgefaßt werden als eine rein periodische ebene Bewegung, der eine gleichförmige Rotation in ihrer Bahnebene überlagert ist. Durch diese überlagerte Rotation wird jede in der periodischen Bewegung anwesende elliptische harmonische Schwingungskomponente in zwei zirkulare harmonische Rotationen aufgelöst, deren Schwingungszahlen gleich sind der ursprünglichen Schwingungszahl, vermehrt oder vermindert um die Umlaufszahl der Rotation. Bezeichnen wir die Umlaufszahl der periodischen Bahn mit ω und diejenige der überlagerten Rotation mit σ, so kann also das elektrische Moment des Atoms, soweit es vom äußeren Elektron abhängt, durch die Formel dargestellt werden.

$$\xi = \sum_{\tau} C_{\tau,\pm 1} \cos[2\pi(\tau\omega \pm \sigma)t + \gamma_{\tau,\pm 1}] \tag{21}$$

Gemäß (4) werden die zugehörigen stationären Zustände durch zwei Bedingungen charakterisiert, die wir schreiben können

$$J = nh, \qquad P = kh, \tag{22}$$

wo n und k ganze Zahlen sind. Während die erste dieser Bedingungen im Grenzfall, wo die Zentralbewegung in eine einfache Keplerbewegung übergeht, mit der Bedingung (16) zusammenfällt, welche die stationären Zustände des einfachen Wasserstoffatoms festlegt, kann die zweite Bedingung als eine infolge der Rotation der Bahn hinzukommende Quantenbedingung angesehen werden. Die in dieser Bedingung auftretende Größe P ist einfach gleich dem mit 2π multiplizierten Impulsmoment des Elektrons in seiner Bahn. Andererseits ist die

1) Eine kurze Darstellung der Theorie der Serienspektren auf Grund des Korrespondenzprinzips ist in dem S. 239 erwähnten Vortrag des Verfassers (Zeitschr. f. Phys. 2. 433. 1920) gegeben. Eine ausführlichere Diskussion mit näheren Literaturhinweisen findet sich im dritten Teil der S. 235 zitierten Arbeit „Über die Quantentheorie der Linienspektren".

kinematische Bedeutung der Größe J für eine beliebige Zentralbahn durch die Gleichung

$$R = J - P = \int p_r \, dr = \int m \left(\frac{dr}{dt}\right)^2 dt \tag{23}$$

festgelegt, wo r der Radiusvektor des Elektrons und $p_r = m\frac{dr}{dt}$ der radiale Impuls ist, und wo das Integral über eine vollständige Periode der radialen Bewegung zu nehmen ist. Der Ausdruck auf der rechten Seite der Gleichung (23) ist derselbe, der in die bekannten Wilson-Sommerfeldschen Bedingungen für die stationären Zustände einer Zentralbewegung eingeht. Die hier benutzte Form der Bedingungen (22) ist durch die Wahl der Grundfrequenzen ω und σ geboten, indem entsprechend (5) der Energieunterschied zwischen zwei benachbarten Bewegungszuständen durch die Gleichung

$$\delta E = \omega \delta J + \sigma \delta P \tag{24}$$

gegeben ist. Aus dieser Gleichung erhellt, daß die Energie, falls σ klein gegenüber ω ist, in erster Linie nur von J abhängt. Wir werden deshalb, wie beim Wasserstoff, n immer als die Hauptquantenzahl und k als Nebenquantenzahl bezeichnen. In dem genannten Grenzfall, wo die Abweichung von einer Keplerbewegung nur sehr gering ist, werden ferner die Bahndimensionen angenähert durch die Gleichungen

$$2a = \frac{n^2 h^2}{2\pi^2 N e^2 m}, \qquad 2p = \frac{k^2 h^2}{2\pi^2 N e^2 m} \tag{25}$$

bestimmt, wo $2a$ die große Achse und $2p$ den Parameter (die kleinste Sehne durch den Brennpunkt) der nahezu elliptischen rotierenden Bahn bezeichnen.

Aus der Relation (23) folgt allgemein, daß P niemals größer als J sein kann. Für jeden Wert n der Hauptquantenzahl sollen wir daher Spektralterme erwarten, die den Werten $k = 1, 2 \ldots n$ entsprechen. Aus dem Korrespondenzprinzip folgt weiter, daß ein Übergang von einem Zustande n', k' nach einem Zustande n'', k'' durch die Anwesenheit einer harmonischen Schwingungskomponente der Schwingungszahl

$$(n' - n'')\omega + (k' - k'')\sigma$$

in der Bewegung bedingt ist. Gemäß (21) bedeutet diese Zuordnung aber, daß nur solche Übergänge stattfinden können, bei denen

$$k' - k'' = 1 . \tag{26}$$

Dieses Resultat gibt nicht nur eine Erklärung der bei den Serienspektren beobachteten eigentümlichen Begrenzung der Kombinationsmöglichkeiten der Spektralterme, sondern liefert zugleich eine überzeugende Stütze für die von Sommerfeld vorgeschlagene Zuordnung der möglichen k-Werte zu den empirischen Termreihen. So müssen wir den s-Termen den Wert $k = 1$, den p-Termen $k = 2$, den d-Termen $k = 3$, den f-Termen $k = 4$ zuordnen und höhere k-Werte den Termreihen, die besonders in den Funkenspektren auftreten, und die sich sehr nahe den Termreihen des Wasserstoffs anschließen. Während die Festlegung der Hauptquantenzahl n bei solchen Termreihen offenbar zu keinen Schwierigkeiten Anlaß gibt, hat die Frage nach der Festlegung dieser Quantenzahl bei den Termreihen, die wesentlich von der Wasserstoffreihe abweichen, neue Verhältnisse an den Tag gebracht, auf die wir in den zwei letzten Paragraphen zurückkommen werden.

Die erwähnte, durch Gleichung (26) bedingte Begrenzung der Kombinationsmöglichkeiten hat zur Folge, daß im Gegensatz zu dem, was beim einfachen Wasserstoffspektrum gilt, bei den Serienspektren der anderen Elemente eigentliche Kombinationslinien nicht zu erwarten sind in dem Sinne, daß keine Linie auftritt, deren Schwingungszahl als die Summe oder Differenz der Schwingungszahlen zweier anderer Linien des Spektrums dargestellt werden kann. Bekanntlich ist aber eine große Zahl von derartigen Linien in der Tat beobachtet, was seinerzeit als eine der stärksten Stützen des Kombinationsprinzips angesehen wurde. Der Ursprung solcher Linien muß aber, wie schon die eigentümliche Abhängigkeit ihres Auftretens von den Anregungsbedingungen andeutet, auf die Anwesenheit von störenden äußeren elektrischen Feldern in der Entladung zurückgeführt werden. Durch den Einfluß solcher Kräfte wird nämlich die einfache Zentralbewegung des Serienelektrons in solcher Weise gestört, daß außer den durch (21) angegebenen harmonischen Schwingungskomponenten auch Komponenten mit den Schwingungszahlen $\tau\omega$ und $\tau\omega \pm 2\sigma$ auftreten, deren Amplituden proportional den äußeren Kräften sind. Dies bringt mit sich, daß im gestörten Atom außer den Übergängen, für die k sich nur um eine Einheit ändert, Übergänge zu erwarten sind, bei denen k unverändert bleibt, oder sich um zwei Einheiten

ändert, und die formal den Summen- und Differenztönen in der Akustik analog sind.

Das Auftreten solcher „neuer" Linien ist insbesondere das wesentliche Ergebnis der Versuche über den Starkeffekt der Serienspektren, wo es sich um die *Einwirkung homogener äußerer elektrischer Felder* bekannter Intensität handelt. In vollständiger Übereinstimmung mit der Theorie zeigt es sich, daß die Intensität dieser Linien bei gleicher äußerer Feldstärke um so größer ist, je weniger die betreffenden Kombinationsterme von den Wasserstofftermen mit derselben Hauptquantenzahl abweichen. Diese Abweichung gibt nämlich gemäß (24) ein unmittelbares Maß für die Größe der Umlaufszahl σ und also für die Abweichung der Bahn von einer rein periodischen und bedingt ja überhaupt den grundsätzlichen Unterschied zwischen dem Starkeffekt des Wasserstoffspektrums und dem der anderen Spektren. Insbesondere treten bei den letzteren keine neue Grundschwingungszahlen in der Bewegung auf, deren Größe der Intensität der äußeren Kräfte proportional ist, und wir bekommen deshalb nur Aufspaltungen der Linien, bei denen der Komponentenabstand mit einer höheren Potenz der Feldstärke als der ersten anwächst.

Im Gegensatz hierzu ist die *Wirkung eines homogenen magnetischen Feldes* auf die Serienspektren, soweit wir von der Komplexstruktur absehen, ganz analog der Wirkung auf das Wasserstoffspektrum. Nach einem Theorem von Larmor ist bekanntlich nach der klassischen Elektrodynamik zu erwarten, daß die Änderung der Elektronenbewegung eines Kernatoms in einem äußeren Magnetfeld einfach in einer Überlagerung einer gleichförmigen Rotation besteht, deren Umlaufszahl durch die Gleichung

$$\varrho_H = \frac{eH}{4\pi mc} \tag{27}$$

dargestellt wird, wo H die Intensität des Magnetfeldes, e und m wie oben die Ladung und Masse des Elektrons und c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Durch eine Betrachtung des Einflusses dieser Rotation auf die Auflösung der Elektronenbewegung in harmonische Komponenten läßt sich unter Heranziehung des Korrespondenzprinzips einfach schließen, daß jede Linie voraussichtlich in ein normales Lorentzsches Triplett

aufgespalten wird. Diese Erwartung ist bekanntlich erfüllt, solange wir es mit Spektren zu tun haben, deren Serienlinien keine Komplexstruktur aufweisen.

§ 5. Komplexstruktur der Serienlinien.

Bisher haben wir ganz vom feineren Bau abgesehen, den die Linien vieler Serienspektren zeigen. Eine formale quantentheoretische Analyse dieser „Komplexstrukturen" mittels Einführung einer dritten Quantenzahl, die als innere Quantenzahl bezeichnet wurde, ist zuerst von Sommerfeld[1]) versucht worden. Um ein näheres Verständnis der Verhältnisse bei der Komplexstruktur zu erzielen, besonders was die empirischen Kombinationsregeln betrifft, die hier Geltung haben, müssen wir in Anlehnung an das Korrespondenzprinzip vor allem nach der Art der Elektronenbewegung fragen. Wie im vorigen Paragraph dargelegt ist, zeigt der charakteristische Bau der Spektren, daß die Bewegung des Serienelektrons in erster Annäherung eine Zentralbewegung ist. Die Komplexstruktur zeigt aber, daß in der Bewegung strenggenommen mehr als zwei Grundschwingungszahlen auftreten, was zur Folge hat, daß die Mannigfaltigkeit der stationären Zustände mit mehr als zwei Quantenzahlen klassifiziert werden muß. Es liegt nun nahe zu versuchen, bei der Beschreibung der Elektronenbewegung wenigstens eine axiale Symmetrie beizubehalten, was dazu führt, anzunehmen, daß die Abweichung der Bewegung von einer Zentralbahn in erster Näherung in der Überlagerung einer *gleichförmigen Präzession der Bahnebene* besteht. Durch diese Präzession wird die Auflösung der Elektronenbewegung in ihre harmonischen Komponenten in der Weise verändert, daß an Stelle jeder früheren Komponente nunmehr drei Komponenten treten, von welchen die eine in einer linearen Schwingung parallel der Präzessionsachse mit unveränderter Schwingungszahl besteht, während die zwei anderen zirkulare Rotationen in einer Ebene senkrecht zu dieser Achse sind, deren Schwingungszahlen gleich sind der ursprünglichen Schwingungszahl, vermehrt oder vermindert um die Präzessionsgeschwindigkeit. Nennen wir diese ϱ, so bekommen wir also für die Komponenten des elektrischen

1) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 63. S. 221. 1920.

Momentes, parallel und senkrecht zur Präzessionsachse,

$$\xi = \sum_\tau C_{\tau,\pm 1} \cos[2\pi(\tau\omega \pm \sigma)t + \gamma_{\tau,\pm 1}] \tag{28a}$$

und

$$\eta = \sum_\tau C_{\tau,\pm 1,\pm 1} \cos[2\pi(\tau\omega \pm \sigma \pm \varrho)t + \gamma_{\tau,\pm 1,\pm 1}]. \tag{28b}$$

Die drei Zustandsbedingungen, die gemäß (4) die stationären Zustände einer derartigen Bewegung festlegen, können wir nun schreiben

$$J = nh; \qquad P = kh; \qquad Q = jh, \tag{29}$$

wo n, k und j ganze Zahlen sind. Während J und P Größen sind, die im Grenzfall der reinen Zentralbewegung mit den in (22) auftretenden Größen übereinstimmen, dürfen wir die in der hinzukommenden Quantenbedingung auftretende Größe Q als das mit 2π multiplizierte gesamte resultierende Impulsmoment des Atoms ansehen. In der Tat erfüllen diese Größen die zu (5) und (24) analoge Gleichung

$$\delta E = \omega\delta J + \sigma\delta P + \varrho\delta Q \tag{30}$$

für die Energiedifferenz zweier benachbarter Bewegungen eines Systems, das aus einem Elektron und einem starren mit einem Drehimpuls behafteten Körper besteht, welch letzterer ein um die Impulsachse symmetrisches Kraftfeld erzeugt.

Während wir im vorigen Paragraph einen engen Vergleich mit der Quantentheorie der Periodizitätssysteme erreichen konnten, indem wir jedenfalls formal uns auf die Bewegung des äußeren Elektrons beschränken konnten, ist die Sachlage im jetzigen Fall etwas verwickelter und gibt Anlaß zu einer grundsätzlichen Unsicherheit, was die Deutung der hinzukommenden Quantenbedingung betrifft, schon weil wir mechanisch nicht streng begründen können, daß das Impulsmoment des Atomrestes während der Bewegung des äußeren Elektrons konstant verbleibt. Zunächst nehmen wir aber an, daß die Bewegung des Atoms, soweit es das äußere Elektron betrifft, streng mit der des erwähnten vielfach periodischen Systems verglichen werden kann, und schreiben für das Impulsmoment des Atomrestes $ih/2\pi$, wo i ebenso wie j als eine ganze Zahl angesehen wird. Die letztere Quantenzahl, die die relative Orientierung der äußeren Bahn zum Atomreste festlegt, muß offenbar der Bedingung

(31) $$|i-k| \leqq j \leqq i+k$$

genügen.

Das mit Hilfe der Zustandbedingung (29) und der Frequenzbedingung (1) ermittelte Komplexstrukturbild steht, wie aus (30) erhellt, in innigem Zusammenhang mit der Präzessionsbewegung der Bahn des äußeren Elektrons. Weiter ist nach dem Korrespondenzprinzip, gemäß (29) und (30), das Vorkommen eines Überganges von einem Zustand n', k', j', nach einem Zustand n'', k'', j'', durch das Auftreten einer harmonischen Komponente der Schwingungszahl $(n''-n')\omega + (k''-k')\sigma + (j''-j')\varrho$ bedingt. Gemäß (27) und (28) bedeutet dies, daß außer der Bedingung (26), die möglichen Übergänge durch die weitere Bedingung

(32) $$j'-j''=0 \quad \text{oder} \quad j'-j''=\pm 1$$

begrenzt sind.

Dieses Resultat bietet einen Ausgangspunkt dar für ein Verständnis der schon von Rydberg hervorgehobenen charakteristischen Begrenzung der Kombinationsmöglichkeiten zwischen den Spektraltermen, die in den beobachteten Strukturbildern zutage tritt. Zugleich liefert es zusammen mit der Beziehung (31) auch in gewissem Umfang ein Hilfsmittel für die Festlegung der Werte der Quantenzahlen j und i. Im Gegensatz zu dem, was für die Quantenzahl k gilt, begegnen wir jedoch hier tiefliegenden Schwierigkeiten, sobald wir versuchen die beobachteten Komplexstrukturbilder zu deuten. Hierzu kommt, daß diese Strukturbilder oft einen höheren Grad von Komplexität aufweisen als nach der hier besprochenen einfachen Theorie zu erwarten wäre. In der empirischen spektroskopischen Klassifikation kommt diese höhere Komplexität darin zum Ausdruck, daß in manchen Fällen zwischen *verschiedenen Arten von Spektraltermen* unterschieden werden muß, die z. B. bei den Spektren der Erdalkalien als Einfach- und Tripletterme bezeichnet werden. Gemäß den obigen Kombinationsregeln wird man dazu geführt, in diesen Fällen mehreren Termen dieselben Werte der Quantenzahlen n, k und j zuzuschreiben. Wenn wir an den einfachen Annahmen über den Charakter der Bewegung des äußeren Elektrons festhalten, kommen wir daher zu der Vorstellung, daß wir es bei den verschiedenen Arten der Terme mit verschiedenen Konfigurationen der Elektronenbahnen im Atom-

reste zu tun haben, die verschiedenen Werten ihres Gesamtimpulses $ih/2\pi$ entsprechen. Diese Annahme ist auch dadurch gestützt, daß Übergänge, die Kombinationen zwischen verschiedenen Termarten entsprechen, im allgemeinen viel weniger wahrscheinlich sind als Übergänge, die Kombinationen zwischen gleichartigen Termen entsprechen. Wir müssen nämlich bedenken, daß ein Übergang, bei dem eine Konfigurationsänderung der Elektronenbahnen des Atomrestes stattfindet, nicht mit einer harmonischen Komponente der Hauptschwingungen korrespondiert, die durch (27), (28) gegeben sind, sondern mit einer harmonischen Komponente kleinerer Amplitude, die durch das feinere Wechselspiel des äußeren Elektrons und der Elektronen des Atomrestes bedingt ist. Abgesehen von der Art dieses Wechselspiels müssen wir an der Kombinationsregel, welche die Änderung der Quantenzahl j bei den möglichen Übergängen begrenzt, auch bei den Übergängen zwischen ungleichartigen Termen festhalten. Korrespondenzmäßig folgt dies schon aus der allgemeinen Achsensymmetrie, die für die Elektronenbewegung in einem Kernatom zu erwarten ist. Es ist von großer prinzipieller Bedeutung, daß diese Regel auch aus einer Betrachtung der Erhaltung des Drehimpulses bei den Strahlungsprozessen gefolgert werden kann.[1])

Was die Wirkung äußerer Felder auf die Komplexstruktur der Serienlinien betrifft, so stoßen wir hier auf sehr interessante Fragen, die noch ihrer endgültigen Lösung harren. Bekanntlich treffen wir bei der Wirkung *magnetischer Felder* auf Serienlinien mit einem komplizierten Bau auf die reizvolle Erscheinung der *anomalen Zeemaneffekte*. Diese muß gemäß dem Korrespondenzprinzip auf ein Versagen des früher erwähnten Larmorschen Theorems zurückgeführt werden. Aus der von Paschen und Back[2]) entdeckten Erscheinung der allmählichen Umwandlung des Aufspaltungsbildes aller Komplexstrukturkompo-

1) Die Beziehung einer solchen Betrachtung — die unabhängig von Rubinowicz und vom Verfasser vorgeschlagen wurde, — zu den Prinzipien der Quantentheorie ist näher diskutiert in einer Abhandlung des Verfassers (Zeitschr. f. Phys. 6. S. 1. 1921), wo auch Literaturhinweise gegeben sind.

2) F. Paschen und E. Back, Ann. d. Phys. 39. S. 897. 1912 und Physica 1. S. 261. 1921.

nenten einer und derselben Serienlinie in ein normal Lorentzsches Triplett bei wachsender Feldintensität könn wir insbesondere entnehmen, daß das Magnetfeld außer sein Wirkung auf die Bewegung des Atoms als Ganzes auch wesen lich in das Wechselspiel der inneren und äußeren Elektron eingreift, auf dem die Komplexstruktur beruht.[1]) Dies komm auch klar darin zum Ausdruck, daß das Magnetfeld ne Linienkomponenten der Komplexstruktur hervorruft, die i feldlosen Bild nicht vorhanden sind. Diese neuen Komponent sind in der Tat vollständig anolog den neuen Serien, die, w oben erwähnt, im elektrischen Felde auftreten. Im Falle d Einwirkung eines Magnetfeldes können wir aber nicht m Hilfe der klassischen Elektrodynamik in Einzelheiten den Ein fluß der äußeren Kräfte auf die Elektronenbewegung berechne Vielmehr lehrt uns das Versagen des Larmorschen Theorem daß wir hier vor ganz neuartigen Erscheinungen stehen, b denen wir hoffen müssen, daß das empirische spektroskopisch Material uns Hinweise geben wird, welche Gesetze hier a Stelle derjenigen der klassischen Theorie treten.

In der Tat hat die quantentheoretische Analyse de Zeemaneffektes schon Gesetzmäßigkeiten zutage gebracht die eine einfache formale Deutung zulassen. So hat Landé[2] nachweisen können, daß das Aufspaltungsbild bei schwache Feldern mittels der Frequenzbedingung wiedergegeben werde kann, wenn man annimmt, daß jeder Spektralterm unter Ein wirkung des Feldes in einer Reihe von äquidistanten Term werten aufgespalten wird. Auf Grund des Korrespondenz prinzips läßt sich dieses Resultat so deuten, daß die Änderun der Bewegung des Atoms als Ganzes bei schwachen Felder in einer überlagerten Präzessionsbewegung um eine durch de Kern gelegte Achse parallel dem Feld mit einer von de Orientierung der Atoms relativ zum Feld unabhängigen Um laufszahl besteht. Diese Deutung wird auch dadurch gestützt daß Sommerfeld und Heisenberg[3]) mittels einer Unter

1) Vgl. N. Bohr, Zeitschr. f. Phys. 9. S. 27. 1922.
2) A. Landé, Zeitschr. f. Phys. 5. S. 231. 1921.
3) A. Sommerfeld u. W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. 11 S. 131. 1922.

suchung der harmonischen Komponenten, die nach dieser Auffassung in der Bewegung des Atoms im Felde auftreten sollten, gezeigt haben, daß man unter Zugrundelegung des Korrespondenzprinzips ein allgemeines Verständnis bekommen kann von den relativen Intensitäten der beobachteten Komponenten des anomalen Zeemaneffektes. Im Gegensatz zu dem, was nach der klassischen Theorie zu erwarten wäre, sind aber die von Landé ermittelten Werte für die Umlaufszahl der überlagerten Präzession nicht durch die Gleichung (27) gegeben, sondern sind für die verschiedenen stationären Zustände des ungestörten Atoms charakteristisch. Dies bedeutet, daß die Verbindung zwischen magnetischem Moment und Impulsmoment des Atoms eine kompliziertere ist als die von klassischer Theorie geforderte. Ferner ergibt die Landésche Analyse, daß der Wert der Komponente des Impulsmomentes des Atoms parallel zum Feld durch $h/2\pi$ dividiert nicht immer gleich einer ganzen Zahl sein dürfte, wie es bei der Deutung des Zeemaneffektes der Wasserstofflinien angenommen wird. Während dies nur bei Spektren mit gewissen Typen der Komplexstruktur gelten sollte, gelangt Landé für andere Typen tatsächlich zu Werten dieser Größen, die sich um $^1/_2$ von einer ganzen Zahl unterscheiden. Dieser Befund hat die Berechtigung, die Bewegung in den stationären Zuständen vom Atom mit mehreren Elektronen in unmittelbarer Anlehnung an die Quantentheorie der Periodizitätssysteme festzulegen, in Frage gestellt. Auf die Änderungen, die die im obigen beschriebene einfache Deutung der Komplexstruktur bei näherer Betrachtung erleiden dürfte, werden wir im letzten Paragraphen zurückkommen.

Die Wirkung äußerer *elektrischer Felder* auf die Komplexstruktur der Serienlinien ist von wesentlich anderer Art als die Wirkung magnetischer Felder. Aus dem angenäherten Zentralbahncharakter der Bewegung des Serienelektrons folgt nämlich, wie schon oben erwähnt, daß die Bewegung in einem äußeren homogenen elektrischen Feld keine durch neue, der Feldintensität proportionale Grundschwingungszahlen charakterisierten harmonischen Komponenten enthalten wird; insbesondere wird keine Drehung der Bahnebene mit einer dem Feld proportionalen Präzessionsgeschwindigkeit auftreten. Das elektrische Feld bekommt daher keine Möglichkeit, direkt in den der

Komplexstruktur zugrunde liegenden Mechanismus einzugreifen. Dies bietet eine einfache Erklärung dar für die Erfahrung, daß selbst enge Dubletts und Tripletts nicht von einem elektrischen Feld beeinflußt werden, auch wenn das elektrische Feld eine Intensität hat, die zu einer Aufspaltung der Wasserstofflinien Anlaß geben würde, die groß ist gegenüber dem Komponentenabstand der betreffenden Strukturen. Dies steht alles im klarsten Gegensatz zum Verhalten der Komplexstruktur in äußeren Magnetfeldern. Überhaupt kann man sagen, daß, während Magnetfelder nur die Komplexstruktur angreifen und keinen Einfluß haben auf den allgemeinen Bau der Serienspektren, elektrische Felder erst dann die Komplexstruktur beeinflussen, wenn sie imstande sind, den allgemeinen Zentralbahncharakter der Bewegung zu stören. Von elektrischen Feldern können wir also nur einen Einfluß auf die Linienstruktur erwarten, wenn einer der die Linien bedingenden Spektralterme sehr wenig vom entsprechenden Term des Wasserstoffspektrums abweicht.

§ 6. Näherer Zusammenhang zwischen Serienspektren und Atombau.

Wenn wir versuchen auf Grund der im vorhergehenden besprochenen quantentheoretischen Deutung der allgemeinen empirischen Spektralgesetze nähere Vorstellungen über das Zustandekommen der beobachteten *Spektren der einzelnen Elemente*[1]) zu entwickeln, begegnen wir einem Problem, dessen Lösung noch immer grundsätzliche Schwierigkeiten entgegenstehen. Im Gegensatze zum Falle, wo das Atom nur ein

1) In Kaysers Handbuch ist die in mehreren Beziehungen immer noch vollständigste Übersicht über das spektroskopische Material zu finden. Außerdem sind in letzter Zeit sowohl von Fowler (Report on Series in line spectra, Physical Society of London, 1922) wie von Paschen u. Götze (Seriengesetze der Linienspektren, Berlin 1922) zusammenfallende Darstellungen veröffentlicht, in denen besonders Rücksicht auf die Gesetzmäßigkeiten der Serienspektren genommen sind, und die für die theoretische Diskussion deshalb sehr wertvoll sind, weil die Spektralterme selber angegeben sind. Das im folgenden benutzte Material ist aus diesen Büchern entnommen. Um den Lesern die Übersicht zu erleichtern, ist in den Tafeln am Schluß dieser Abhandlung von einer Anzahl von Spektren eine schematische graphische Darstellung gegeben, die sich den theoretischen Erörterungen anschließt.

Elektron besitzt, führt, wie erwähnt, die Anwendung der mechanischen Gesetze auf die Bewegung in Atomen mit mehreren Elektronen im allgemeinen auf Bewegungsformen, welche nicht die Periodizitätseigenschaften aufweisen, die für eine Klassifikation von stationären Zuständen mittels Quantenzahlen erforderlich scheinen. Bei dieser Sachlage scheint zunächst kein anderer Ausweg vorhanden zu sein als anzunehmen, daß die klassischen mechanischen Gesetze nicht nur bei der Erklärung der Stabilität der Atome versagen, sondern schon, wenn es sich darum handelt, die Bewegung in Atomen mit mehreren Elektronen in feineren Einzelheiten zu beschreiben. Die empirischen Spektralgesetze, die im Lichte des Korrespondenzprinzips uns über die allgemeine Art der Bewegung in den stationären Zuständen, die für das Spektrum maßgebend sind, Aufschluß geben, bieten uns jedoch in Verbindung mit den allgemeinen gesicherten Zügen des Atombaus einen Ausgangspunkt für die Beseitigung dieser Schwierigkeit. So legen diese Gesetze, sowie die zentrale Symmetrie des Kernatoms vor allem die Annahme nahe, daß die Bahn eines jeden Elektrons im Atom in erster Annäherung als eine Zentralbahn angesehen werden kann, die sich in der beschriebenen Weise durch zwei Quantenzahlen n und k charakterisieren läßt. Im folgenden wird eine solche Bahn kurz als eine n_k-Bahn bezeichnet. Die nähere Deutung eines jeden Spektrums ist aber andererseits untrennbar verknüpft mit der Entwicklung von detaillierten Vorstellungen über den Bau der betreffenden Atome, besonders was die Festlegung der Werte der Quantenzahlen n und k für die Bahn jedes Elektrons im Normalzustand des Atoms sowie auch die Festlegung der Werte der weiteren Quantenzahlen betrifft, welche die relative Orientierung dieser Bahnen bestimmen. Streng genommen läßt die Bedeutung dieser Quantenzahlen sich nicht in Anlehnung an die Theorie der Periodizitätssysteme, auf Grundlage der klassischen mechanischen Gesetze genau feststellen. Die allgemeine Stabilität des Atomgebäudes führt vielmehr zu der Anschauung, daß es in jedem Atom mit mehreren Elektronen Eigenschaften sowohl der Bewegungen der einzelnen Elektronen wie des Wechselspiels zwischen diesen gibt, die einen mechanisch unerklärbar invarianten Charakter besitzen, und die eben durch

die Quantenzahlen einen sinngemäßen Ausdruck bekommen. Diese Anschauung kann als ein formales *Postulat der Invarianz und Permanenz der Quantenzahlen* bezeichnet werden.[1])

Diese Betrachtungsweise tritt besonders in den Vordergrund, wenn wir versuchen zu einem Bilde des Atombaus zu gelangen durch *Verfolgung des Aufbauprozesses der Atome durch sukzessives Einfangen der Elektronen.* Über den Verlauf der Stufen dieses Prozesses geben uns ja eben die Serienspektren Auskunft. So können wir das Wasserstoffspektrum als Zeugnis eines Prozesses betrachten, bei dem das Atom gebildet wird durch Bindung des Elektrons durch den Kern unter Emission von Strahlung; und allgemein erfahren wir aus einem Spektrum, das durch die Formel (18) gegeben ist, den Verlauf der ersten Stufe des Aufbaues eines Atoms mit der Kernladungszahl N, die in der Einfangung des ersten Elektrons besteht. Nach den obigen Betrachtungen über den Ursprung der Serienspektren erfahren wir in analoger Weise aus dem Bogenspektrum eines Elementes den Verlauf eines Bindungsprozesses, bei dem der Aufbau des neutralen Atoms unter Einfangung des letzten Elektrons beendet wird. Im allgemeinen erblicken wir im Serienspektrum p-ter Art eines Elementes den Verlauf der p-letzten Stufe dieses Aufbaues. Um die Gesetzmäßigkeiten der Spektren für diesen Zweck zu verwerten, nehmen wir nach dem oben genannten Postulat an, daß während eines Einfangungsprozesses die Quantenzahlen, die die Bewegung jedes einzelnen der früher gebundenen Elektronen im Normalzustand der Aufbaustufen bezeichnen, unter dem störenden Einfluß des hinzukommenden Elektrons unverändert bleiben. Durch die Aufnahme weiterer Elektronen können höchstens diejenigen Quantenzahlen sich ändern, die die relative Orientierung der Bahnen solcher Elektronen betreffen, die, was die Werte von n und k betrifft, mit dem hinzukommenden Elektron äquivalent sind.

Unsere bisherige Kenntnis der Serienspektren höherer Ordnung ist zwar bei den meisten Elementen zu unvollständig, um den Aufbau in allen Stufen verfolgen zu können. Diese Lücke läßt sich aber in bedeutendem Umfange ausfüllen durch

1) Vgl. N. Bohr, Zeitschr. f. Phys. 13. S. 135. 1923.

die Betrachtung einerseits der mechanischen Gleichartigkeit des Problems der Elektronenbewegung in Atomen mit verschiedener Kernladungszahl, aber gleicher Anzahl von Elektronen, andererseits der allmählichen Änderung der relativen Größe der verschiedenen Quantenbahnen, die durch das Anwachsen der Kernladungszahl hervorgebracht wird. Der letzterwähnte Umstand betrifft besonders die durch die Hauptquantenzahl n charakterisierten Eigenschaften der Bahn. Hier treffen wir in den verschiedenen Gebieten des Atoms auf wesentlich verschiedene Verhältnisse. Im innersten Gebiet, wo die Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Elektronen nur gering ist verglichen mit der Anziehung durch den Kern, wird die Elektronbahn nahezu einer Keplerbewegung entsprechen, und die Dimensionen der Bahn sowie die Energie, die erforderlich ist, um das Elektron vom Atom zu entfernen, werden annähernd gleich sein den Dimensionen und dem Energiewert eines stationären Zustandes derselben Hauptquantenzahl von einem Atom mit derselben Kernladung, das nur ein einziges Elektron enthält. In äußeren Teilen des Atoms dagegen wird die Anziehung des Kernes zum großen Teil durch die Abstoßung der inneren Elektronen aufgehoben. Besonders gilt dieses für die Bahnen in den stationären Zuständen, die den letzten Stufen des Aufbaues des neutralen Atoms angehören. Hier begegnen wir zwei wesentlich verschiedenen Fällen, je nach dem das äußere Elektron während seiner ganzen Bewegung in größerem Abstand vom Kern wie die inneren Elektronen bleibt oder während eines Teiles seines Umlaufs in die Gebiete der früher gebundenen Elektronenbahnen eindringt.

Im ersten Fall wird sich die Bewegung, wenn es sich um die p-letzte Stufe des Bindungsprozesses handelt, nur wenig von einer Keplerbewegung unterscheiden, die sich im Felde einer punktförmigen Ladung der Größe pe bewegt und die Bindungsenergie wird annähernd gleich sein derjenigen eines stationären Zustandes einer solchen Keplerbewegung mit derselben Hauptquantenzahl. In einem solchen Fall werden wir von einer *Bahn erster Art* sprechen.

Im zweiten Fall, wo wir von einer *Bahn zweiter Art* sprechen werden, kann die Zentralbahn, die das Elektron be-

schreibt, als aus einer Reihe aufeinander folgender innerer und äußerer Schlingen bestehend beschrieben werden, von denen die äußeren Bahnschlingen nahezu mit einem Teil einer um eine Punktladung pe beschriebenen Keplerbewegung zusammenfallen, während die inneren Bahnschlingen im allgemeinen sehr stark von einer Keplerbewegung abweichen. Die Dimensionen der äußeren Bahnschlingen weichen indessen im allgemeinen wesentlich ab von denen einer Keplerbewegung mit derselben Hauptquantenzahl um einen Kern mit Ladung pe. Dies sieht man leicht ein, wenn man beachtet, daß das äußere Elektron auf den inneren Schlingen seiner Bahn in einem gegebenen Abstand vom Kerne nahezu derselben resultierenden Anziehung nach dem Atomzentrum unterworfen ist wie eines der inneren Elektronen. Infolge dieses Umstandes muß der Wert des radialen Impulses des Elektrons auf jedem Punkt der inneren Schlinge immer größer sein als der Wert dieses Impulses im selben Abstand vom Kerne für ein Elektron, das sich mit demselben Impulsmoment auf einer ganz im inneren Gebiet verlaufenden Bahn bewegt. Gemäß der Formel (23) ist deshalb die Größe $R = J - P$, und nach (22) also auch die Differenz zwischen den Quantenzahlen n und k, immer größer für eine Bahn zweiter Art als für irgendeine innere Bahn mit demselben Wert von k. Schon der Beitrag zum Werte des Integrals (23), der der inneren Bahnschlinge entspricht, ist sogar immer größer als $m - k$, wo m der größte vorkommende Wert von n bei den inneren Bahnen mit demselben k ist. Der Beitrag zum genannten Integral, der von der äußeren Schlinge herrührt, ist deshalb immer kleiner als $n - m$.

Dieses Resultat zeigt zunächst, daß für eine Bahn der zweiten Art die Hauptquantenzahl n immer größer sein wird als m. Weiter liefert die Überlegung eine Möglichkeit, in manchen Fällen eine einfache Abschätzung der Dimensionen der äußeren Bahnschlinge, sowie der zur Abtrennung des Elektrons vom Atom erforderlichen Energie zu bekommen. Diese sind ja einfach bestimmt durch den Wert J^* der Größe J, die zu der reinen Keplerbewegung gehört, von der die äußere Bahnschlinge ein Teil bildet. Dieser Wert ist nach (23) gleich der Summe von P und des über die vervoll-

ständigte Ellipsenbahn genommenen Integrals R. Dieses Integral wird nun in vielen Fällen nicht viel abweichen vom Beitrag, der der äußeren Schlinge allein entspricht, der selber nicht viel vom oben genannten Wert $n - m$ abweicht. In solchen Fällen wird der gesuchte J^*-Wert also annähernd durch $(n - m + k)\,h$ gegeben. Allgemein definieren wir als *effektive Quantenzahl* eine n-Bahn zweiter Art, die der p-letzten Bindungsstufe im Aufbau des Atoms entspricht die Zahl n^*, die in den Formeln (17) für n einzusetzen ist (wobei $N = p$ gesetzt ist), um die Abtrennungsenergie und Bahndimension für das betreffende Elektron zu erhalten. Ein sehr wichtiges Hilfsmittel bei der Untersuchung ist nun, daß diese effektive Quantenzahl sich offenbar direkt aus den empirischen Spektraltermen entnehmen läßt.

Der Gesichtspunkt des sukzessiven Aufbaus hat zu einem allgemeinen Bilde von der Konstitution der Atome geführt, das an der Hand der Deutung der empirischen Spektralgesetze eine ungezwungene Interpretation des eigentümlichen Wechsels der Eigenschaften der Elemente mit der Atomnummer zuläßt, wie sie im *periodischen System der Elemente* zum Ausdruck kommt.[1]) Die Hauptzüge dieses Bildes sind in der beigefügten Tabelle, die die Klassifikation der Elektronenbahnen im normalen Zustand des Atoms für eine Anzahl von Elementen angibt, zum Ausdruck gebracht. Die Zahlen bedeuten die Anzahl der Elektronen in dem Normalzustand des Atoms, die sich in Bahnen bewegen, welche durch das obenstehende Symbol n_k gekennzeichnet sind. Die Periodizität in den Eigenschaften der Elemente hängt damit zusammen, daß mit fortschreitender Atomnummer eine ständige Ausbildung und Abschließung der verschiedenen Elektronengruppen stattfindet. Diese Ausbildung

1) Die Hauptzüge der Theorie sind in einem Vortrag des Verfassers, der in Zeitschr. f. Phys. 9. S. 1. 1922 abgedruckt ist, entwickelt. Dort findet sich auch eine eingehende Besprechung von älteren Arbeiten anderer Verfasser über denselben Gegenstand. In der vorliegenden Abhandlung sind die Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen optischen Spektren und Atombau mehr im einzelnen ausgeführt. Eine nähere Diskussion des Beobachtungsmaterials der Röntgenspektren im Verhältnis zur behandelten Theorie des Atombaus ist ferner in einer kürzlich erschienenen Arbeit von D. Coster und dem Verfasser (Zeitschr. f. Phys. 12. S. 342. 1923) gegeben.

Tabelle.

N		n_s	1_1	2_1 2_2	3_1 3_2 3_3	4_1 4_2 4_3 4_4	5_1 5_2 5_3 5_4 5_5	6_1 6_2 6_3 6_4 6_5 6_6	7_1 7_2
1	H		1						
2	He		2						
3	Li		2	1					
4	Be		2	2					
5	B		2	2 (1)					
—	—		—	— —					
10	Ne		2	4 4					
11	Na		2	4 4	1				
12	Mg		2	4 4	2				
13	Al		2	4 4	2 1				
—	—		—	— —	— —				
18	A		2	4 4	4 4				
19	K		2	4 4	4 4	1			
20	Ca		2	4 4	4 4	2			
21	Sc		2	4 4	4 4 1	(2)			
22	Ti		2	4 4	4 4 2	(2)			
—	—		—	— —	— — —	—			
29	Cu		2	4 4	6 6 6	1			
30	Zn		2	4 4	6 6 6	2			
31	Ga		2	4 4	6 6 6	2 1			
—	—		—	— —	— — —	— —			
36	Kr		2	4 4	6 6 6	4 4			
37	Rb		2	4 4	6 6 6	4 4	1		
38	Sr		2	4 4	6 6 6	4 4	2		
39	Y		2	4 4	6 6 6	4 4 1	(2)		
40	Zr		2	4 4	6 6 6	4 4 2	(2)		
—	—		—	— —	— — —	— — —	—		
47	Ag		2	4 4	6 6 6	6 6 6	1		
48	Cd		2	4 4	6 6 6	6 6 6	2		
49	In		2	4 4	6 6 6	6 6 6	2 1		
—	—		—	— —	— — —	— — —	— —		
54	X		2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4		
55	Cs		2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4	1	
56	Ba		2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4	2	
57	La		2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4 1	(2)	
58	Ce		2	4 4	6 6 6	6 6 6 1	4 4 1	(2)	
59	Pr		2	4 4	6 6 6	6 6 6 2	4 4 1	(2)	
—	—		—	— —	— — —	— — — —	— — —	—	
71	Cp		2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	4 4 1	(2)	
72	Hf		2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	4 4 2	(2)	
—	—		—	— —	— — —	— — — —	— — —	—	
79	Au		2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	1	
80	Hg		2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	2	
81	Tl		2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	2 1	
—	—		—	— —	— — —	— — — —	— — —	— —	
86	Em		2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	4 4	
87	—		2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	4 4	1
88	Ra		2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	4 4	2
89	Ac		2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	4 4 1	(2)
90	Th		2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	4 4 2	(2)
—	—		—	— —	— — —	— — — —	— — —	— — —	—
—	—		—	— —	— — —	— — — —	— — — —	— — —	— —
118	?		2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	8 8 8 8	6 6 6	4 4

findet im allgemeinen statt in der äußersten Elektronengruppe, die dem größten vorkommenden Wert der Hauptquantenzahl entspricht und tritt besonders deutlich in den optischen Spektren zutage. Zuweilen findet aber auch, wie aus der Tabelle ersichtlich, eine weitere Entwicklung einer der inneren Gruppen statt, was ein Verständnis liefert für die Abweichungen von einfacher Periodizität in der Änderung der Eigenschaften der Elemente mit wachsender Atomnummer. Diese Verhältnisse sind in der nachstehenden Übersicht des periodischen Systems zum Ausdruck gebracht, in der die vertikalen Reihen die Perioden bezeichnen, während Elemente mit homologen Eigenschaften durch Striche verbunden sind. Die Elementenreihen in eckigen Klammern sind solche, für welche innere Gruppen in Ausbildung begriffen sind. Eine derartige Ausbildung äußert sich in der nahen Verwandtschaft in manchen Eigenschaften der betreffenden Elemente, was davon herrührt, daß während der Ausbildung der inneren Gruppen die Entwicklung der äußersten Gruppen vorübergehend keine Fortschritte macht. Zur selben Zeit kommt diese Ausbildung jedoch deutlich zum Ausdruck in den charakteristischen Unterschieden der Serienspektren zwischen solchen Elementen innerhalb und außerhalb der Klammern, die sonst in chemischer Hinsicht sehr ähnliche Eigenschaften besitzen und deshalb in den üblichen Darstellungen des periodischen Systems homologe Stellungen einnehmen. Obwohl in der letzten Zeit versprechende Fortschritte in diesen Fragen gemacht wurden, sind die einzelnen Stufen der Ausbildung nicht derart geklärt, daß wir den Versuch gewagt haben, sie in der Tabelle näher anzugeben.

Ein besonders lehrreiches Beispiel der innigen Verbindung zwischen dem in Rede stehenden Bilde des Atombaues und den spektralen Gesetzmäßigkeiten finden wir in den *Bogenspektren der Alkalimetalle*, die bekanntlich einen besonders einfachen Bau besitzen. Dies hängt damit zusammen, daß für diese Elemente, die ja am Anfang der Perioden des Systems stehen, bei der Einfangung des letzten Elektrons die Elektronenbahnen im Atomrest eine abgeschlossene Konfiguration bilden von der Art wie sie im neutralen Atom des vorausgehenden Edelgases auftritt. Die Frage, der wir zunächst begegnen, ist nun, welcher der beiden oben besprochenen Arten von Bahnen die

verschiedenen Terme dieser Spektren zugehören. Hierfür ist in erster Linie ausschlaggebend der Parameter der Keplerbahn, welche die wirkliche Bahn jedenfalls in ihren äußeren Schlingen approximiert. Wenn nämlich dieser Parameter, der bei beiden Bahnarten gemäß (25) nur vom Wert der Nebenquantenzahl

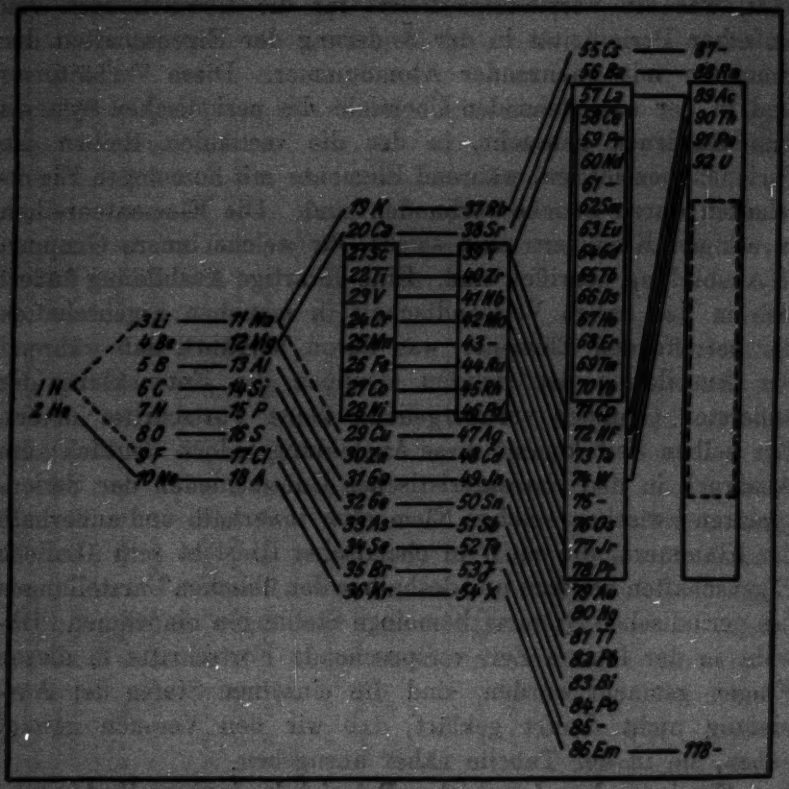


Fig. 1.

abhängt, wesentlich größer ist als die Dimensionen der Bahnen des Atomrestes, können wir annehmen, daß wir es mit einer Bahn erster Art zu tun haben, die gänzlich außerhalb des Atomrestes verläuft. Bei den Spektren aller Alkalien ist dies der Fall bei Bahnen, für die $k \geqq 3$ ist. In der Tat weichen schon die d- und f-Terme dieser Spektren nur wenig von Wasserstofftermen ab und zwar in dem Sinne einer stärkeren Anziehungskraft als im Wasserstoffatom, so wie es zu erwarten wäre wegen der elektrischen Polarisation, die das äußere

Elektron im Atomreste induziert und deren Vorkommen den dielektrischen Erscheinungen völlig analog ist. Bei den *s*- und *p*-Termen dagegen treffen wir im allgemeinen andere Verhältnisse.

Bei Lithium bleiben noch die Bahnen für $k = 2$ in großen Abständen von den Bahnen des Atomrestes, wie es sich auch in der kleinen Abweichung der *p*-Terme des Lithiumspektrums von den Wasserstofftermen kundgibt. Bei den Bahnen mit $k = 1$ treffen wir im Lithium auf besondere Verhältnisse, weil die Bahnen nicht ausgesprochen zu der einen oder anderen Klasse gezählt werden können. Der auf Grund der Formel für die Keplerbewegung berechnete Parameter der Bahnen ist zwar noch wesentlich größer als die Dimensionen des inneren Systems, aber die von der induzierten Polarisation des Atomrestes herrührenden Kräfte, die aus der Abweichung der *p*-Terme von den Wasserstofftermen geschätzt werden können, ergeben sich so groß, daß eine zirkulare 1_1-Bahn in das Gebiet der inneren 1_1-Bahnen gezogen würde. Der abgeschlossene Charakter der Bahnenkonfiguration des Atomrestes hängt aber nach unseren Vorstellungen eben damit zusammen, daß die Aufnahme eines dritten Elektrons in eine mit den zwei ersten äquivalente Bahn als Endresultat eines von Strahlung begleiteten Bindungsprozesses nicht vorkommen kann. Was die n_1-Bahnen mit $n > 1$ betrifft, so kommen sie während ihres Umlaufes, selbst wenn sie nicht in das Gebiet der 1_1-Bahnen eindringen, diesen Bahnen so nahe, daß wir unmittelbar verstehen, daß sie infolge der innigen Wechselwirkung einer wesentlich stärkeren Bindung des Elektrons entsprechen als die Bahnen im Wasserstoffatom mit gleicher Hauptquantenzahl.

Im Falle der anderen Alkalimetalle liefern die stationären Zustände mit $k = 1$, wie eine einfache Abschätzung der Bahndimensionen zeigt, ausgesprochene Beispiele für Bahnen zweiter Art. Weiter zeigt ein Vergleich der Bewegung in der inneren Bahnschlinge mit den Bahnen der früher gebundenen Elektronen, daß das Serienelektron in den *s*-Bahnen während seines Umlaufes dem Kern sogar wesentlich näher kommt als die beiden in zirkularen 1_1-Bahnen laufenden innersten Elektronen. Bei den Bahnen mit $k = 2$ liegen die Verhältnisse mehr analog dem Fall der n_1-Bahnen im Lithium. So dürfen

wir schließen, daß wegen der von der Polarisation des Atomrestes herrührenden Kräfte ein Elektron in einer 2_2-Bahn sich nicht im äußeren Gebiet des Atoms bewegen kann, obgleich die entsprechende Bahn im Wasserstoffatom größere Dimensionen als der Atomrest haben würde. Für $n > 2$ kommen die n_2-Bahnen, schon als Wasserstoffbahnen abgeschätzt, in Abstände vom Kern von derselben Größenordnung wie die Elektronen des Atomrestes, und wir müssen annehmen, daß sie in das innere Gebiet eindringen, obwohl sie immer in einem größeren Abstand vom Kern bleiben als die zirkularen 1_1-Bahnen der beiden innersten Elektronen. Dieser Sachverhalt zeigt sich auch deutlich in der Größe der entsprechenden Terme. Ihre effektiven Quantenzahlen weichen nämlich von den Wasserstofftermen nicht nur in einem viel höheren Maße ab als die der *d*- und *f*-Terme, sondern auch in einem Sinn, der, falls die Bahnen ganz im äußeren Gebiet verliefen, einer schwächeren Anziehungskraft als im Wasserstoffatom entsprechen würden, was dem Charakter der Atommodelle widerspricht.

Was nun die Werte der *s*- und *p*-Terme betrifft, so werden nach unserer Definition die effektiven Quantenzahlen der entsprechenden Bahnen eben mit den Nennern in der Rydbergschen Formel (20) zusammenfallen, und es ist zunächst besonders befriedigend, daß wir durch unsere Vorstellungen über die Bahnformen eine unmittelbare Erklärung dafür bekommen, daß die Größen α_k für die Reihen der *s*- und *p*-Terme so nahe konstant sind. Innerhalb jeder dieser Reihen wird nämlich die Elektronenbewegung auf den inneren Schlingen der zugehörigen Bahnen mit außerordentlich großer Annäherung dieselbe sein und die Differenz der Hauptquantenzahl und der effektiven Quantenzahl wird daher innerhalb jeder Reihe nahe konstant sein. Setzen wir für die Zahl n in der Rydbergschen Formel die Hauptquantenzahl ein, so wird die Konstante α für alle Spektren negativ. Für Bahnen zweiter Art sollen wir, nach der Überlegung auf S. 259 erwarten, daß der numerische Wert von α nie viel von der Zahl $m - k$ abweichen kann. Diese Erwartung ist bei den Alkalispektren auch erfüllt, indem, wie es aus den schematischen Darstellungen auf Tafel II ersichtlich ist, die effektiven Quantenzahlen, die dem ersten

Gliede der *s*-Reihe und *p*-Reihe entsprechen, beim Übergang zum nächsten Elemente nur langsam anwachsen, ohne die Werte 2 bzw. 3 zu überschreiten. Bei den Alkalimetallen entspricht, wie in der Tabelle angegeben, das erste Glied der *s*-Reihe dem Normalzustand des Atoms, und der Umstand, daß trotz des beständigen Anwachsens der Hauptquantenzahl die numerischen Werte dieser Glieder verhältnismäßig nur wenig verschieden sind, liefert ein charakteristisches Beispiel für die *Erklärung des periodischen Wechsels in den Eigenschaften der Elemente mit steigender Atomnummer* auf Grund unseres Bildes der Entwicklung und Abschließung von Elektrongruppen mit höherer Quantenzahl im Atom.[1])

---

1) Zur selben Zeit, als die hier besprochenen allgemeinen Züge der Vorstellungen vom Atombau vom Verfasser entwickelt wurden (vgl. Nature, März 24, 1921), wurde unabhängig von E. Schrödinger (Zeitschr. f. Phys. 4. 347. 1921) hervorgehoben, daß wir es bei den *s*-Termen der Alkalien mit stationären Zuständen zu tun haben, wo das Serienelektron während seines Umlaufes in das innere Gebiet hineindringt, und es wurde von diesem Forscher versucht, mit Hilfe der einfachen Annahme, daß die Wirkung der inneren Elektronen mit der einer gleichmäßig mit Ladung belegten Kugelschale verglichen werden kann, eine Abschätzung der Werte der *s*-Terme beim Natriumspektrum zu erzielen, wobei angenommen wurde, daß der erste *s*-Term einer 2_1-Bahn entspricht. Obgleich diese Betrachtung ein einfaches Verständnis der großen Abweichungen der *s*-Terme von den Wasserstofftermen lieferte, konnte aber in dieser Weise eine quantitative Berechnung nicht erreicht werden, denn eine solche verlangt in erster Linie eine nähere Klassifikation der Elektronenbahnen im Atomreste, um eine Grundlage zu erlangen für die Festsetzung der den betreffenden Spektraltermen entsprechenden Hauptquantenzahl. Die Rechnungen von Schrödinger sind neuerdings weitergeführt von Th. van Urk (Zeitschr. f. Phys. 18. 268. 1923); dieser glaubt schon aus einer Betrachtung der zur Ermittelung der *s*-Terme geforderten Dimensionen der Kugelschale schließen zu können, daß der erste *s*-Term im Natriumspektrum einer 3_1-Bahn entspricht. Andererseits hat E. Fues (Zeitschr. f. Phys. 11. 364. 1922; 12. 1. 1922; 18. 211. 1923) unter Zugrundelegung der oben angeführten Werte der Quantenzahlen ein zentralsymmetrisches Kraftfeld zu ermitteln versucht, das die beobachteten Terme des Natriumspektrums quantentheoretisch direkt zu berechnen erlaubt. Obgleich hierdurch in mehrerer Hinsicht interessante Resultate erreicht wurden, besonders was die Verwandtschaft mit den analogen Funkenspektren der folgenden Elemente betrifft, kann man doch nicht hoffen, die Einzelheiten der Spektren zu erklären mittels einer derartigen Annahme, die von dem dynamischen Charakter des

Ähnliche Verhältnisse wie bei den Alkalispektren, treffen wir bei den *Funkenspektren der alkalischen Erden*, die von den einwertigen Ionen dieser Elemente herrühren. Die Bahnen im Atomreste bilden ja auch hier eine Edelgaskonfiguration; nur ist die Gesamtladung doppelt so groß als bei den Alkalien. Wie bei den Bogenspektren dieser Elemente, dringt auch hier das äußere Elektron in die Bahnen, die s- und p-Termen entsprechen, in den Atomrest ein. Die Werte dieser Terme zeigen ein Verhältnis zu den Werten der entsprechenden Terme bei den Alkalien, das eben derart ist, wie es nach der

---

Atomgebäudes absieht. Außer dem oben erwähnten polarisierenden Einflusse eines äußeren Elektrons auf das innere System spielt in manchen Fällen dieser Charakter eine wesentliche Rolle, auch dadurch, daß die Abtrennungsarbeit eines Elektrons oft in hohem Maße von dem Einfluß auf die Bewegung der anderen Elektronen abhängt, die seine Entfernung aus dem Atome mit sich bringt. Dieser Umstand zeigt sich besonders in Fällen, wo im Atom bereits Elektronenbahnen mit derselben oder größerer Hauptquantenzahl wie diejenigen der Bahn des betreffenden Elektrons vorhanden sind.

Besonders lehrreiche Beispiele von Verhältnissen der letzterwähnten Art begegnen wir bei den Röntgenspektren. Was diesen Punkt betrifft, sei auf die in der Fußnote auf S. 259 erwähnte Arbeit von Coster und dem Verfasser hingewiesen. Es kann in dieser Verbindung erwähnt werden, daß die dort angeführten, auf dem großen Einfluß der Relativitätskorrektion auf die Elektronenbahnen im Atominneren beruhenden Argumente (a. a. O. S. 367) für die Ganzzahligkeit der Werte der Quantenzahlen sich noch verschärfen lassen, und daß ähnliche Verhältnisse auch bei den Serienspektren von wesentlicher Bedeutung sind. So läßt sich mittels einer einfachen Rechnung zeigen, daß jede n_k-Bahn in einem Kernatom in den Kern stürzen würde, wenn $N/k = h\,c/2\pi\,e^2 = 137$. Für die schwereren Elemente sieht man also, daß das Eindringen des Serienelektrons in das Atominnere mit sich führt, daß Bahnen mit $k = {}^1/_i$ nicht existieren können. Schon für $k = 1$ kommt für diese Elemente das Elektron in Abstände vom Kernmittelpunkt, die von derselben Größenordnung wie die aus radioaktiven Daten ermittelten Werte der Kerndimensionen sind. Wie S. Rosseland bemerkt hat (Nature, März 17, 1923), bietet schon dieser Umstand einen Fingerzeig für ein Verständnis von der Begrenzung der Atomnummer der vorkommenden Elemente dar. Weiter möchte derselbe Umstand auch eine Erklärung darbieten für die beobachteten Differenzen in der Wellenlänge gewisser Linien in den Spektren von Bleiisotopen, die, obwohl sehr klein, doch vielmals größer sind als die Unterschiede, die voraussichtlich gemäß (18) von der Verschiedenheit in der Kernmasse der beiden Isotope herrühren könnten (vgl. Nature, Juni 10, 1922).

Änderung der Bahndimensionen, die die größere Kernladung bedingt, zu erwarten wäre. Was die *d*-Terme betrifft, bringt diese Änderung einen neuen Zug mit sich, indem die Bahnen mit $k = 3$ bei den höheren Homologen der betreffenden Elementenfamilie nicht mehr ganz im Außenraum verlaufen. Nur im Funkenspektrum des Magnesiums treffen wir Verhältnisse, die denen bei den Alkalispektren analog sind, indem die *d*-Terme hier nur sehr wenig von den Termen des Heliumfunkenspektrums abweicht. Beim Calcium und den höheren Homologen weichen aber, wie die schematische Darstellung auf Tafel IV zeigt, die *d*-Terme außerordentlich stark von diesen Termen ab, was bedeutet, daß die Bahn wenigstens teilweise im inneren Gebiet liegt. Ja, aus der Größe des ersten Gliedes der *d*-Reihe folgt sogar, daß die entsprechende Bahn ganz in diesem Gebiete verläuft, was auch durch eine Abschätzung der Bahndimensionen verständlich gemacht wird. Bei Ca, Sr, Ba entspricht dieses Glied bzw. einer 3_3-, 4_3- und 5_3-Bahn. Die den *b*-Termen entsprechenden Bahnen verlaufen dagegen völlig im Gebiete außerhalb des Atomrestes.

Ein *Serienspektrum dritter Art* ist bis jetzt nur für Aluminium bekannt. Hier sind die Verhältnisse, wie von Paschen hervorgehoben, ganz denen bei dem Bogenspektrum des Na und bei dem Funkenspektrum des Mg analog, indem die Werte entsprechender Terme in diesen Spektren eben solche Verhältnisse zeigen wie es nach der allmählichen Änderung der relativen Größen der Bahndimensionen zu erwarten wäre. Eine Untersuchung der Serienspektren dritter Art der anderen Elemente, deren Atomnummer um drei Einheiten größer ist, als die der Edelgase (Sc, Y, La, Ac), dürfte sehr interessante Verhältnisse zutage bringen. Wir müssen nämlich hier erwarten, nicht nur daß die *d*-Terme, wie bei den Funkenspektren der alkalischen Erden, stark von den Wasserstofftermen abweichen, sondern daß die Abtrennungsenergie, die dem ersten Gliede dieser Reihe entspricht, sogar größer wird als die Abtrennungsenergie, die dem größten *s*-Term entspricht, der bei den bisher besprochenen Spektren immer zum Normalzustand des Atoms gehört. Wie in der Übersichtstabelle auf S. 260 angedeutet, bringt dieser Umstand mit sich, daß eine neue Entwicklungsstufe derjenigen Elektronengruppe, die in dem vorhergehenden

Edelgase zum vorläufigen Abschluß gebracht war, eingeleitet wird. Hierbei ist zu bemerken, daß die Klammern, die in der Tabelle bei den betreffenden Elementen um die Zahl der Elektronen in der Gruppe mit höchster Hauptquantenzahl angebracht sind, anzeigen sollen, daß die Spektren dieser Elemente nicht genügend bekannt sind, um uns zu erlauben, die Quantenzahlen der letztgebundenen Elektronen im normalen Atom mit Sicherheit festzulegen.

Solange diese Entwicklung dauert, treffen wir bei steigender Atomnummer Elemente, deren Spektren neuartige Züge aufweisen; sobald sie aber beendigt ist, treffen wir wieder Bahnkonfigurationen im Atomreste, die einen abgeschlossenen Charakter besitzen, obgleich diese Konfiguration nicht im neutralen Atom des vorangehenden Elementes auftritt. Wir verstehen daher, daß die *Bogenspektren der Elemente Kupfer und Silber*, die im periodischen System nach der Familie der Eisen- und Palladiummetalle stehen, einen ähnlichen Bau wie die Alkalispektren besitzen (vgl. Tafel III). Bei den betreffenden Spektren wird, ebenso wie bei den Alkalispektren, das äußere Elektron in Bahnen, die den *s*-Termen entsprechen, in das Atominnere eindringen, und wie in der Übersichtstabelle auf S. 260 angegeben, entspricht wieder hier der Normalzustand einer Bahn, für welche die Hauptquantenzahl der Nummer der Periode im System gleich ist. Dagegen zeigen die Werte der *p*-Terme, daß bei den Kupfer- und Silberatomen die Bahnen mit $k = 2$ ganz im Gebiete außerhalb des Atomrestes verlaufen, was mit sich bringt, daß der erste *p*-Term einer 2_2-Bahn entspricht. Das wird auch verständlich, da nach der Theorie die einwertigen Cu^+- und Ag^+-Ionen einen wesentlich kleineren Raum einnehmen, als die positiven Alkaliionen, ein Umstand, der übrigens schon in den größeren Werten der *s*-Terme in Cu und Ag, verglichen mit den entsprechenden Termen bei den Alkalimetallen zum Ausdruck kommt. Die Bahnen, die den *d*- und *f*-Termen entsprechen ($k = 3,4$) verlaufen natürlich bei Kupfer und Silber, wie bei den Alkalien, ganz im Außengebiet.[1])

1) Es mag von Interesse sein zu bemerken, daß ein im Kupferspektrum nach H. M. Randall (Ann. d. Phys. 33. S. 741. 1910) auftretender, außer den gewöhnlichen Termreihen stehender Spektralterm, der nach

Die *Funkenspektren der Elemente Zink* und *Cadmium*, die direkt nach *Cu* und *Ag* folgen, sind nur wenig bekannt. Doch dürfte es schon möglich sein, aus den entwirrten Termkombinationen zu schließen, daß bei den *p*-Termen das äußere Elektron in den Atomrest eindringt, was man auch nach einer theoretischen Abschätzung der Bahndimensionen erwarten dürfte. Wie bei den Alkalispektren und den Funkenspektren der Erden sollten dann hier die Hauptquantenzahlen für den größten *s*-Term und *p*-Term gleich sein, und zwar gleich der Nummer der Periode im System der Elemente.

§ 7. Nähere Diskussion der Komplexstruktur der Serienspektren.

Im vorhergehenden Paragraphen haben wir die Hauptzüge des Bildes des Atombaus, auf das man durch die Deutung der Spektralgesetze geführt wird, kurz auseinandergesetzt. Die Betrachtungen über spezielle Spektren, die wir daran knüpften, betreffen jedoch nur die angenäherte Beschreibung

---

den Kombinationsregeln und dem Zeemaneffekt sich den *d*-Termen anschließt, wie in der Tafel angegeben, sich als von einer innerhalb des Atomrestes verlaufenden 3_2-Bahn herrührend deuten lassen dürfte. In der Tat weist eine einfache Schätzung der Bahndimensionen des Atomrestes auf die dynamische Möglichkeit einer 3_2-Elektronenbahn hin, die zugleich außerhalb des Gebietes der symmetrischen Untergruppe der sechs 3_1-Bahnen liegt, und innerhalb der Grenzen des Gebietes, wo die Elektronen der zwei anderen Untergruppen der dreiquantigen Hauptgruppe mit je 6 Elektronen in 3_1- und 3_2Bahnen sich bewegen. Diese Deutung wird dadurch gestützt, daß im Kupferspektrum noch einige Linien auftreten, die, wie Hr. Werner gefunden hat, als Kombinationen bekannter Spektralterme mit einem zweiten *d*-Term dargestellt werden können, der mit dem erwähnten Term hinsichtlich Kombinationsmöglichkeiten und Zeemaneffekt in gewöhnlicher Weise ein Dublett bildet. Wie aus der Tafel III ersichtlich, ist hier jedoch, entgegen dem gewöhnlichen Verhalten der Dublettspektren der d_1-Term größer als der d_2-Term. Dieser Umstand dürfte aber eben damit zusammenhängen, daß bei der angenommenen Lage der Bahn die Termgröße in besonders hohem Maße von der Änderung abhängt, welche die Bindungsstärke der anderen dreiquantigen Bahnen bei der Entfernung des Elektrons erfährt.

Anm. bei der Korrektur: Eine nähere Untersuchung des Kupferspektrums von Hrn. Nissen und Hrn. Werner hat inzwischen ergeben, daß noch mehrere außerhalb der gewöhnlichen Termreihen stehenden Terme vorhanden zu sein scheinen. Es muß daher mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß wir im Kupferspektrum mit einer komplizierteren Erscheinung als oben angenommen zu tun haben.

der Bahn jedes einzelnen Elektrons und ihre Klassifikation mit Hilfe der Quantenzahlen n und k, die auf dem angenäherten Zentralbahncharakter beruht, und wir haben bisher die Fragen der Einzelheiten der näheren Orientierung der Bahnebenen der verschiedenen Elektronbahnen außer Acht gelassen. Diese Orientierung bedingt in erster Linie die Art des feineren Wechselspiels zwischen den Bewegungen der verschiedenen Elektronen, das wieder als verantwortlich angesehen werden muß für die bei steigender Atomnummer immer wiederkehrenden Abschließungen gewisser Elektronengruppen, die sich in in der Abneigung gegen die Aufnahme neu hinzukommender Elektronen in Bahnen mit demselben Wert der Quantenzahlen n und k äußern. Wie wir sahen, waren diese Abschließungen ein wesentlicher Zug bei der Erklärung des periodischen Wechsels der Eigenschaften der Elemente, und ein lehrreiches Beispiel treffen wir eben beim Helium, das am Ende der ersten Periode des Systems steht.

Das *Bogenspektrum des Heliums* zeigt einen wesentlich verschiedenen Bau von den im vorigen Paragraphen betrachteten Spektren. Im Gegensatz zu den Spektren der Elemente, die im Anfang der Perioden des Systems stehen, besteht das Heliumspektrum aus zwei Kombinationsspektren des Rydbergschen Typus, dem sogenannten „Orthoheliumspektrum“ und dem „Parheliumspektrum“, die in dem Sinne scharf getrennt sind, daß keine gegenseitige Kombinationslinien der zwei Termgruppen auftreten. Nach dem Korrespondenzprinzip muß dieser Umstand so gedeutet werden, daß wir es in diesen Spektren mit Bewegungen der Elektronen zu tun haben, die nicht zu einer zusammenhängenden Klasse gehören, innerhalb welcher die Bewegung des Serienelektrons eine Auflösung in harmonische Komponenten zuläßt von der Art, die einer Zentralbahn entspricht, deren Ebene eine gleichmäßige Präzession vollführt. Bei den beiden Heliumspektren läßt sich daher eine rationale Klassifikation der stationären Zustände mit Hilfe dreier Quantenzahlen n, k, j auf den bisherigen Grundlagen nicht durchführen.[1])

1) Der erste Versuch einer theoretischen Deutung des Heliumspektrums ist von Landé gegeben (Phys. Ztschr. 20. S. 228. 1919 u. 21, S. 114. 1920). In direkter Anlehnung an die Theorie der Periodizitätssysteme beschreibt dieser Verfasser die verschiedenen stationären Zu-

Bei dieser Sachlage müssen wir uns damit begnügen, einige Vermutungen allgemeiner Natur über den Ursprung der in Rede stehenden Spektren zu erwähnen, die nur den Zweck verfolgen, einen Anschluß an die folgenden Betrachtungen herzustellen.

Im *Orthoheliumspektrum* begegnen wir, von den engen Dubletts abgesehen, einem Spektrum desselben Charakters wie das eines Elektrons, das sich in einem Zentralfelde bewegt, mit der Besonderheit, daß ein Zustand fehlt, dem die Hauptquantenzahl 1 entspricht, sowie es aus der Existenz des von Franck und seinen Mitarbeitern durch Elektronenstoßversuche entdeckten metastabilen Orthoheliumzustandes hervorgeht. Ein Spektrum von diesem Bau wäre in der Tat zu erwarten, wenn

---

stände durch drei Quantenzahlen und nimmt für die Orthoheliumszustände $(j = k + 1)$ (komplanare Bahnen) und für die Parheliumszustände $j = k$ (gekreuzte Bahnebenen) an. Obwohl man nicht hoffen kann, durch eine derartige Behandlung zu einer befriedigenden Erklärung der Spektren zu gelangen, ist die Landésche Theorie schon dadurch von großer Bedeutung, daß sie den ersten Versuch einer kinematischen Deutung der Komplexstruktur eines Spektrums darstellt, in welcher als dritte den Bedingungen (22) hinzuzufügende Quantenbedingung eine Festlegung des resultierenden Impulsmomentes des Atoms auftritt.

Eine nähere Untersuchung der mechanischen Eigenschaften des Heliumatoms, die durch die gegenseitigen Störungen der beiden Bahnen bedingt sind, ist von Kramers und vom Verfasser unternommen, die zur Erkenntnis gewisser besonders einfacher Bewegungstypen geführt hat, zu denen der unten bei der Besprechung des Orthoheliumspektrums erwähnte Typus gehört. Die Resultate dieser Untersuchung, die vom Verfasser bei Gelegenheit einer in Göttingen im Juni 1922 gehaltenen Vortragsreihe mitgeteilt wurden, sind wegen ihres unabgeschlossenen Charakters nicht publiziert worden.

Wie mir von Hrn. Born freundlichst mitgeteilt wurde, hat er neuerdings gemeinsam mit Hrn. Heisenberg das mechanische Problem der gegenseitigen Störungen der Elektronen im Heliumatom einer umfassenden Untersuchung unterzogen, wobei sich herausgestellt hat, daß zwar formal eine konsequente Behandlung im Anschluß an die Quantentheorie der Periodizitätssysteme durchführbar ist, daß aber in dieser Weise nicht nur keine Erklärung des Nichtvorkommens von Kombinationen zwischen Orthohelium- und Parheliumtermen, sondern auch nicht eine angenäherte Übereinstimmung mit den empirischen Werten dieser Terme erreicht werden kann. Diese Untersuchung dürfte daher besonders geeignet sein, ein Zeugnis zu liefern für das prinzipielle Versagen der mechanischen Gesetze bei der Beschreibung der feineren Einzelheiten der Bewegung von Systemen mit mehreren Elektronen.

die Bewegung des äußeren und inneren Elektrons in derselben Ebene vor sich ginge, denn unter dieser Annahme gibt es eine mechanisch mögliche Bewegungsform, wo die gegenseitigen Störungen besonders einfachen Charakter besitzen, in dem die Exzentrizität der inneren Bahn und die Lage ihrer großen Achse relativ zum Radius-Vektor des äußeren Elektrons angenähert unverändert bleibt. Die stationären Zustände lassen sich in diesem Fall durch eine sinngemäße Anpassung der Theorie einfacher Zentralbewegungen festlegen, und die Bahn des äußeren Elektrons kann außer durch die Hauptquantenzahl n durch eine Nebenquantenzahl k' beschrieben werden, die unter der Annahme, daß beide Elektronen den gleichen Umlaufsinn haben, um eine Einheit kleiner ist als der durch $h/2\pi$ dividierte Gesamtdrehimpuls des Atoms. Die Annahme, daß die Aussendung des Orthoheliumspektrums an einen solchen speziellen Bewegungstypus geknüpft wäre, würde in direkter Anlehnung an das Korrespondenzprinzip ein Verständnis der allgemeinen Kombinationsmöglichkeiten der Orthoheliumterme ermöglichen, und zugleich eine Erklärung dafür darbieten, daß kein Orthoheliumzustand mit der Hauptquantenzahl 1 existiert. Ein Übergang von einem höherquantigen Orthoheliumzustand in einen Zustand, wo beide Elektronen sich in äquivalenten einquantigen Bahnen bewegen und der deshalb einem anderen Bewegungstypus entsprechen müßte, würde nämlich mit keiner harmonischen Komponente im elektrischen Moment des Atoms korrespondieren. Andrerseits stehen der Deutung des Orthoheliumspektrums noch große Schwierigkeiten entgegen, weil es sich als unmöglich erwiesen hat, mittels einer Berechnung auf Grund der klassischen mechanischen Gesetze unter der Annahme des genannten Bewegungstypus von der Größe der beobachteten Orthoheliumterme genauer Rechenschaft zu geben.

Der Umstand, daß der Normalzustand des Atoms, wie aus Lymans Untersuchungen hervorgeht, den stationären Zuständen des *Parheliumspektrums* angehört, dürfte andrerseits die Annahme nahelegen, daß wir es hier mit Bewegungsformen zu tun haben, denen sich eine Konfiguration, in der beide Elektronen sich in äquivalenten Bahnen bewegen, in natürlicher Weise anschließt. Dieses dürfte mit sich bringen, daß in den stationären Zuständen des Parheliums die Elektronen-

bahnen nicht in derselben Ebene verlaufen, und daß sowohl ihre Gestalt wie ihre Lage sich während der Bewegung immer ändern. Fragen wir nun nach der Bedeutung der in der Klassifikation des Parheliumspektrums auftretenden Nebenquantenzahl, so haben wir es kaum mit einem genügenden Anschluß an die Theorie der Zentralbewegungen zu tun, als daß es gerechtfertigt wäre, sie mit der in dieser Theorie auftretenden Quantenzahl k zu identifizieren; vielmehr bietet sich die Annahme dar, daß die zu quantisierende Größe der Gesamtdrehimpuls des Atoms, oder — wenn der Impulssatz in der gewöhnlichen mechanischen Fassung versagen sollte — eine mit dem Drehimpuls formal analoge Invariante ist, deren Existenz aus der allgemeinen Symmetrie des Kernatoms hervorgehen dürfte. Was speziell den Normalzustand betrifft, so sei bemerkt, daß es in Anlehnung an die Theorie der Periodizitätssysteme die einfachste Annahme wäre, den Gesamtdrehimpuls des Atoms in diesem Zustand gleich $h/2\pi$ zu setzen.[1]) Diese Annahme werden wir in die folgenden formalen Betrachtungen über die Komplexstruktur der Serienspektren einführen, indem wegen des normalen Zeemaneffektes der Heliumlinien hier kaum eine Begründung für eine Abweichung in einem bestimmten Sinne von den formalen Gesetzen der genannten Theorie gegeben werden könnte.

Die *Spektren der schwereren Edelgase* zeigen einen sehr komplizierten Bau, die eine große Verwickeltheit der Gesamtheit der stationären Zustände fordert. Wir dürfen aber annehmen, daß wir es im Normalzustand der Atome der Edelgase mit Elektronenkonfigurationen mit ausgeprägter Symmetrie zu tun haben. In der Tat erblicken wir eben hierin eine Erklärung des abgeschlossenen Charakters dieser Elektronengruppen, denn die Aufnahme weiterer Elektronen, die diese Symmetrie

1) Daß man bei dieser Annahme unter Zugrundelegung des einfachst möglichen mechanischen Bewegungstypus jedoch keine Übereinstimmung mit dem dem Normalzustande des Heliums entsprechenden Termwerte erreichen kann, hat neuerdings Kramers (Zeitschr. f. Phys. 13. S. 312. 1923) gezeigt. (Vgl. auch J. van Vleck, Phil. Mag. 44. S. 842. 1922.) In Kramers Abhandlung werden auch die grundsätzlichen Schwierigkeiten, die wegen der Instabilität der Elektronbewegung einer mechanischen Behandlung des Problems entgegenstehen, ausführlich besprochen.

vernichten würde, würde in der Tat nicht diejenige Analogie mit einem klassischen Strahlungsprozeß aufweisen, die bei den möglichen Übergängen zwischen den stationären Zuständen einfach oder vielfach periodischer Systeme nachgewiesen werden konnte. Im besonderen scheint es notwendig anzunehmen, daß die Symmetrie der Elektronengruppen, für die die Hauptquantenzahl größer als 1 ist, derart ist, daß diese Gruppen nicht zum Gesamtimpuls des Atoms beitragen, und daß der Wert dieses Impulses also für alle Edelgase gleichzusetzen wäre. Bekanntlich zeigen die Edelgase keinen Paramagnetismus, woraus oft der Schluß gezogen wird, daß der Gesamtimpuls im Normalzustand verschwindet. Nach der Quantentheorie ist jedoch dieser Schluß nicht zwingend, denn für ein Atom, das einen endlichen Wert des Gesamtimpulses und des resultierenden magnetischen Momentes besitzt, fordert ja diese Theorie, daß bei Anwesenheit des Magnetfeldes die Impulsachse nur ganz bestimmte Lagen relativ zum Felde einnehmen kann, eine Forderung, die neuerdings eine so glänzende Bestätigung gefunden hat durch die schönen Versuche von Gerlach und Stern[1]) über die Ablenkung von Silberatomen in einem inhomogenen Magnetfelde. Unabhängig von dem Werte, der dem magnetischen Momente der einzelnen Atome zuzuschreiben ist, ist der Mangel von Paramagnetismus der Edelgase daher erklärbar, wenn man annimmt, daß die Atome dieser Elemente in einem magnetischen Felde sich mit ihrer Impulsachse nur senkrecht zur Feldrichtung einstellen können. Diese Annahme lehnt sich, wie wir sehen werden, natürlich an die Resultate der quantentheoretischen Analyse der anomalen Zeemaneffekte, der auf die Edelgase folgenden Elementenfamilien an.

In der *Komplexstruktur der Alkalispektren* treffen wir einen Fall, wo eine einfache Anwendung der Betrachtungen in § 5 zunächst zu erwarten wäre, indem wir annehmen dürfen, daß hier im Gegensatz zu Helium jedenfalls in erster Annäherung die Bahnkonfiguration des Atomrestes unter dem Einfluß des Serienelektrons nur relativ kleine Änderungen erleiden kann. Die genannte Erwartung erweist sich nun tatsächlich insofern

1) W. Gerlach u. O. Stern, Zeitschr. f. Phys. 9. S. 349. 1922.

erfüllt, als von den Kombinationsregeln der Terme und näherungsweise auch von den allgemeinen Intensitätsverhältnissen der Komponenten Rechenschaft abgelegt werden kann, wenn man annimmt, daß die j-Werte der Termdubletts für $k \geq 2$ gleich $k + d$ und $k + d - 1$ sind, während in dem einfachen s-Terme ($k = 1$) wir j gleich $1 + d$ setzen, wo d eine zunächst unbestimmte, von k unabhängige Größe ist. Andererseits ist es aber nicht möglich, einer derartigen Mannigfaltigkeit von j-Werten Rechnung zu tragen, so lange wir, wie in § 5, uns streng auf den Boden der Quantentheorie der Periodizitätssysteme stellen. In der Tat liefern uns die Bedingungen (29) immer eine ungerade Multiplizität der Termkomponenten, wenn wir annehmen, daß die Größen i und j ganze Zahlen sind. Um zu Dubletts zu gelangen, müßten wir daher gewisse j-Werte ausschließen, wofür aus Betrachtungen, wie denen in § 5, keine einfache Begründung abgeleitet werden kann.

Bei dieser Sachlage ist es nun befriedigend, daß die von den empirischen Spektren geforderten Stabilitätseigenschaften von Atomen mit mehreren Elektronen schon Konsequenzen allgemeiner Art mit sich führen, die mit wesentlichen Voraussetzungen der Quantentheorie der Periodizitätssysteme die statistischen Anwendungen betreffend nicht in Einklang zu bringen sind. So liegt es im Wesen dieser Theorie, daß das Gewicht eines stationären Zustandes eines Systems, das aus mehreren zusammengekoppelten Teilsystemen besteht, durch das Produkt der Gewichte derjenigen stationären Zustände der Teilsysteme gegeben ist, die kontinuierlich erhalten werden, wenn die Koppelungskräfte zum Verschwinden gebracht werden. Diese Forderung läßt sich nun aber bei der Koppelung des Serienelektrons an den Atomrest nicht mit der Erfahrung in Einklang bringen, wenn wir an den Quantisierungsregeln des § 5 festhalten.

Bei der Bestimmung des statistischen Gewichts eines stationären Zustandes eines Kernatoms in der Abwesenheit von äußeren Feldern ist zunächst zu berücksichtigen, daß das Atom ein entartetes System bildet, schon deshalb, weil die Lage der Impulsachse im Raum willkürlich ist; in der Anwesenheit eines äußeren Kraftfeldes wird diese Willkür aufgehoben und in der quantentheoretischen Analyse des Zeemaneffektes besitzen wir tatsächlich

ein direktes Mittel, die Anzahl von stationären Zuständen, in die sich jeder stationäre Zustand des ungestörten Atoms in Anwesenheit des Magnetfeldes aufspaltet, zu bestimmen. So ergeben für die Alkalispektren die Landéschen Untersuchungen, daß die Anzahl der Termwerte im Magnetfeld, zu der die Zustände, in denen das Serienelektron eine n_k-Bahn beschreibt, Anlaß geben, im ganzen gleich $4k - 2$ ist. Einerseits müssen wir nun in unserem Fall, wie erwähnt, annehmen, daß der Atomrest nur eine Stellung im Magnetfelde annehmen kann. Andererseits kann eine n_k-Bahn in einem reinen Zentralsystem im Felde $2k$ Stellungen einnehmen, wenn man die Stellung ausschließt, wo das Impulsmoment senkrecht zur Feldrichtung steht, und die im Grenzfall, wo die Zentralbahn in eine Keplerbahn übergeht, als singulär anzusehen ist. Das Produkt dieser beiden Zahlen wird nun für große k nur etwa halb so groß wie die Anzahl der beobachteten Zustände des Alkaliatoms im Magnetfelde. Wir müssen deshalb schließen, daß die Koppelung zwischen Atomrest und Serienelektron nicht einfach als analog mit einer Koppelung zwischen zwei reinen Periodizitätssysteme aufgefaßt werden kann, in der einfachen Weise, die bei den Betrachtungen in § 5 vorausgesetzt war. Wir werden vielmehr zu der Ansicht geleitet, daß wegen der mechanisch unbeschreibbaren Stabilitätseigenschaften der Atome die Koppelung des Serienelektrons an den Atomrest einen *Zwang* mitführt, der nicht mit der Wirkung äußerer Kraftfelder analog ist, und der mit sich bringt, daß dem Atomrest anstatt der einzigen Einstellungsmöglichkeit in einem konstanten äußeren Feld zwei verschiedene Stellungen im Atom aufgezwungen werden, während andererseits demselben Zwang zufolge das äußere Elektron anstatt der $2k$ Einstellungsmöglichkeiten in einem äußeren Feld im Atomverband nur $2k - 1$ Einstellungsmöglichkeiten vertritt.

Unter diesen Umständen müssen wir darauf vorbereitet sein, daß die Beschreibung der Koppelung zwischen Serienelektron und Atomrest nicht in direkter Anlehnung an die Quantisierungsregeln für Periodizitätssysteme sich durchführen läßt. Einen bedeutungsvollen Fingerzeig dafür, in welcher Richtung eine Durchbrechung dieser Regeln zu suchen ist, hat nun eben wieder die Landésche Analyse des anomalen Zee-

maneffektes gegeben, indem diese, wie erwähnt, unter Zugrundelegung möglichst einfacher Annahmen zu Werten der Drehimpulskomponente des Atoms in der Feldrichtung führt, die durch $\mu \frac{h}{2\pi}$ dargestellt werden können, wo μ nicht immer eine ganze Zahl ist, sondern in gewissen Fällen, so wie eben bei den Alkalispektren, „halbzahlig" ist.

Dieser Befund legt die Vermutung nahe, daß auch die Orientierung der Bahn des Serienelektrons relativ zum Atomreste nicht durch ganzzahlige j-Werte beschrieben werden kann und speziell dürfte aus Symmetriegründen die formale Annahme $d = \frac{1}{2}$ sich darbieten.[1]) Vergleichen wir weiter die nach dieser Annahme festgelegten j-Werte mit den von Landé aus dem Zeemaneffekt formal ermittelten möglichen Werten der Drehimpulskomponenten parallel dem äußeren Magnetfelde, so finden wir, daß diese Werte eben allen möglichen halbzahligen μ-Werten entsprechen mit Ausschließung von solchen Orientierungen des Atoms, wo der Gesamtimpuls

1) In seinem kühnen Versuch, mittels sinnreich gewählter Annahmen die Einzelheiten der anomalen Zeemaneffekte in Anlehnung an Landés und Sommerfelds Arbeiten zu erklären, wurde zuerst von Heisenberg (Zeitschr. für Phys. 8. S. 273. 1921) die Annahme gemacht, daß die stationären Zustände des Atoms nicht direkt mit Hilfe von Bedingungen der Form (29) mit ganzzahligen Quantenzahlen beschrieben werden können. In Heisenbergs Untersuchung sowie in den späteren Arbeiten von Landé wird jedoch angenommen, daß sogar die Werte der Quantenzahl k halbzahlig anzusetzen sind. Im Hinblick auf die Weise, in welcher eine Erklärung des allgemeinen Baues der Serienspektren in Anlehnung an die Quantentheorie der Periodizitätssysteme sich erzielen ließ, dürfte aber diese Annahme, deren Konsequenzen den Erfahrungen über die Spektren an verschiedenen Punkten zu widersprechen scheinen (vgl. z. B. Fußnote S. 266), eine kaum begründbare Abweichung von dieser Theorie bezeichnen. Wie oben darzulegen versucht ist, liegen die Verhältnisse anders, was die Festlegung der Werte der Quantenzahl j betrifft. Hier sind ja wesentliche Voraussetzungen der Quantentheorie reiner Periodizitätssysteme schon durchbrochen durch die allgemeinen Konsequenzen, die die Koppelung zwischen Serienelektron und Atomrest mit sich bringt. Überhaupt gibt die Heranziehung von halbzahligen j-Werten bei der im Texte versuchten formalen Darstellung der Komplexstrukturen nur Ausdruck für die Ansicht, daß in diesen Fragen beim jetzigen Stand der Theorie kein direkter Anschluß an die gesicherten Züge der Quantentheorie der Periodizitätssysteme erreicht werden kann.

der Feldrichtung parallel wäre. Dieser Umstand kommt u. a. darin zum Ausdruck, daß bei den Alkalispektren die s-Terme einfach sind, und dem j-Werte $j = 1\frac{1}{2}$ entsprechen. Ein Zustand $j = \frac{1}{2}$ würde nämlich, unserer formalen Ausschlußregel gemäß, keine Einstellungsmöglichkeit im Magnetfeld besitzen, und würde deshalb kein statistisches Gewicht besitzen. Es mag noch in dieser Verbindung bemerkt werden, daß der betreffende Befund genau dem Verhalten der Edelgaskonfigurationen im Magnetfeld analog ist. Wenn wir für diese wie oben $j = 1$ annehmen, führt die Ausschließung von Parallelstellungen ja eben zu der Konsequenz, daß das Atom sich mit seiner Impulsachse nur senkrecht zur Richtung des Feldes einstellen kann. Übrigens muß hervorgehoben werden, daß wir darauf vorbereitet sein müssen, daß die dynamischen und magnetischen Eigenschaften der Edelgaskonfigurationen im Falle, wo sie als Atomrest auftreten, infolge des Zwanges wesentlich andere sein können, als wenn sie ein freies Atom bilden.

Ganz ähnliche Betrachtungen wie für die Alkalispektren gelten sowohl für die Spektren des Cu und Ag wie für die Funkenspektren der Erdalkalien, die denselben Typus von Komplexstruktur aufweisen. Dem Wesen der Sache nach hängt die Komplexstruktur ja nur von den Werten der Quantenzahlen i, k, j ab, und die Verhältnisse, die für die Festlegung der Hauptquantenzahl n maßgebend waren, kommen hier nicht in Frage. Es handelt sich hier um ein Beispiel von dem sogenannten *spektroskopischen Verschiebungssatz*, der zuerst von Sommerfeld und Kossel[1]) formuliert wurde, und der wertvolle Dienste geleistet hat bei der Arbeit der Entwirrung der Funkenspektren mancher Elemente.[2])

Gehen wir zu den *Bogenspektren der Erdalkalien* über, so treffen wir Verhältnisse, die sich ungezwungen in den oben angedeuteten Rahmen einfügen lassen. In der Mannigfaltigkeit der Terme der betrachteten Spektren tritt bekanntlich ein *System von Tripletttermen* auf, und wir dürfen annehmen, um nach (27) dem empirischen Kombinationsregeln formal gerecht zu werden, daß die j-Werte durch $k+t$, $k+t-1$ und $k+t-2$

1) A. Sommerfeld u. W. Kossel, Verh. d. deutschen phys. Ges. 21. S. 240. 1919; vgl. auch N. Bohr, Quantentheorie der Linienspektren.
2) Vgl. E. Fues, Ann. d. Phys. 63. S. 1. 1920.

gegeben sind, während für die entsprechenden s-Terme, die einfach sind, j gleich $1 + t$ ist. Für die Annahme $t = 1$ läßt sich nun eine analoge Begründung geben wie für die obige Annahme $d = \frac{1}{2}$ bei den Alkalispektren. In der Tat hat Landés Analyse des Zeemaneffektes der Erdalkalispektren gezeigt, daß wir die Drehimpulskomponenten parallel dem Magnetfelde immer als ganzzahlige Vielfache von $h/2\pi$ ansehen müssen. Diese Analyse hat weiter für die Tripletsysteme als Gesamtzahl der Stellungen eines n_k-Zustandes im Magnetfeld $3(2k-1)$ ergeben. Analog zum obigen kann dieser Befund dahin gedeutet werden, daß die Koppelung des Serienelektrons an den Atomrest einerseits bewirkt, daß letzterem anstatt der zwei Einstellungsmöglichkeiten in einem äußeren Feld, die dem Normalzustand der Alkaliatome zukommen, drei Einstellungsmöglichkeiten zuzuschreiben sind, während sie andererseits bewirkt, daß die Bewegung des äußeren Elektrons anstatt $2k$ nur $2k-1$ Zustände vertritt. Hiermit dürfte auch eng der Umstand zusammenhängen, daß, wenn die j-Werte in der erwähnten Weise gewählt werden, bei der Einstellung des Atoms im Magnetfelde alle Parallelstellungen der Impulsachse relativ zur Feldrichtung genau so wie bei den Alkalispektren auszuschließen sind. Es muß aber bemerkt werden, daß wir bei der Frage, wie die Einfachheit der s-Terme zu erklären sei, bei den alkalischen Erden nicht ganz so einfache Umstände wie bei den Alkalien treffen, da diese Ausschließungsregel für die Einstellungen im Magnetfelde offenbar eine Reihe von s-Zuständen, für die $j = 1$ ist, keineswegs verbietet. Es ist daher befriedigend, daß die Ausschließung der betreffenden s-Zustände mit der Forderung in Übereinstimmung ist, daß der allgemeine Ausdruck für die gesamte Anzahl der Zustände in einem Magnetfeld, die einer n_k-Bahn des Serienelektrons entsprechen, auch für $k = 1$ gültig bleiben soll; eine Forderung, für die man, wie Hr. Pauli in einer bald erscheinenden Arbeit zeigen wird, durch eine Betrachtung der Umwandlung des Zeemaneffektes für wachsende Feldstärke eine einfache Deutung erhalten kann.

Bei den Spektren der Erdalkalien tritt bekanntlich außer dem Tripletsystem ein *System von Einfachtermen* auf, für welche wir, um den Regeln der empirischen Gesetzmäßigkeiten der

Kombinationen mit dem Tripletterm gerecht zu werden, nach obiger Wahl der j-Werte der letzteren Terme eindeutig auf die Annahme $j = k$ geführt werden. Unabhängig von einer näheren Interpretation der den Einfachtermen entsprechenden Atombewegung werden wir weiter zu einem unmittelbaren Verständnis des empirischen Befundes geführt, nach welchem die Kombinationsmöglichkeiten mit dem Triplettermen außer durch die Bedingung (32) noch dadurch beschränkt sind, daß die Kombination der S-Terme ($j = 1$) mit dem p_1-Term ($j = 1$) nicht vorkommt. In einem äußeren Magnetfeld steht nämlich die Impulsachse des Atoms für die betreffenden Zustände immer senkrecht zur magnetischen Kraft, und es tritt daher offenbar keine harmonische Schwingungskomponente parallel dem Felde auf, die mit einem Übergang $S - p_1$ korrespondieren würde. Eine Betrachtung des entsprechenden Falles des Ausbleibens gewisser Zeemaneffektkomponenten findet sich in der schon genannten Arbeit über die Intensitäten im anomalen Zeemaneffekt, die Sommerfeld und Heisenberg auf Grund des Korrespondenzprinzips gegeben haben (vgl. S. 252). Bei diesen Verfassern, sowie in den früheren Abhandlungen von Landé wird aber aus dem Nichtauftreten der Kombinationen $S - p_1$ der Schluß gezogen, daß das Atom in den beiden betreffenden stationären Zuständen keinen resultierenden Impuls besitzt. Wir sehen aber, daß dieser Schluß nicht zwingend ist, sondern daß die Beschränkung der Einstellungsmöglichkeiten des Atoms im Magnetfeld mit sich bringt, daß die betreffende Kombinationslinie schon bei Anwesenheit schwächster äußerer Felder nicht vorkommen kann.

Wie bereits in § 5 erwähnt, bedeutet das Auftreten der verschiedenen Typen von Termen, daß Bahnkonfigurationen des Atomrestes mit verschiedenen Werten ihres Gesamtdrehimpulses auftreten. Was das nähere Verständnis dieses Umstandes betrifft, ist es ein bedeutungsvoller Fingerzeig, daß unsere auf die Ausschließung der Parallelstellungen im Magnetfelde beruhende Begründung für die Einfachheit des s-Zustandes bei den Alkaliatomen ihre Gültigkeit verliert, wenn die betreffende Bahnkonfiguration als Atomrest auftritt, falls nur der Gesamtimpuls des Atoms einem Werte $j \geqq 1$ entspricht. Unabhängig von diesen Argumenten kann man schon aus einer Betrachtung

der Termwerte selbst eine interessante Stütze erreichen für die Annahme, daß das Auftreten der Einfachterme mit einer durchgreifenden Umlagerung der Bahnkonfigurationen im Atomreste zusammenhängt.

Um den beobachteten Termwerten gerecht zu werden, müssen wir bei den Erdalkalien für die Einfachterme bei allen Termreihen entsprechende Werte der Hauptquantenzahl annehmen, wie bei den Funkenspektren desselben Elementes. Bei den Triplettermen gilt zwar Ähnliches für die *p*-, *d*- und *f*-Terme. Dem größten *s*-Term dagegen müssen wir aber einen Wert der Hauptquantenzahl zuordnen, der um eine Einheit größer ist als die Nummer der Periode im System der Elemente. Zu einem Verständnisse dieses Resultats gelangen wir durch die Überlegung, daß das Auftreten mehrerer Elektronenbahnen mit denselben Werten der Quantenzahlen s und k im selben Gebiet des Atoms nur möglich ist, wenn sie ein harmonisches Wechselspiel bilden können. Ähnlich wie bei der Deutung des metastabilen Heliumzustandes ist ein solches Wechselspiel jedoch im allgemeinen nicht als Endresultat eines Strahlungsprozesses zu erreichen. Wenn aber die Bahnkonfiguration des Atomrestes zur selben Zeit eine wesentliche Umlagerung erfährt, wird eine Möglichkeit geöffnet für die Aufnahme eines weiteren Elektrons in eine schon vorhandene Elektrongruppe.

Beim jetzigen Stand der Theorie ist es schwierig, sich bestimmte Vorstellungen zu machen von der Bahnkonfiguration des Atomrestes in den den Einfachtermen entsprechenden stationären Zuständen, die uns in Anlehnung an die Beobachtungen über die Funkenspektren erlauben könnten, die dynamischen Eigenschaften und speziell den Energiewert des Atomrestes zu bestimmen. Eben der Umstand, daß das Vorkommen dieser Konfiguration nach unserer Anschauung durch die Koppelung eines weiteren Elektrons an das Atom bedingt ist, dürfte es aber nicht nur begreiflich machen, daß ein Zustand, in welchem ein harmonisches Wechselspiel der beiden Valenzelektronen hergestellt ist, der Mannigfaltigkeit der Einfachterme angehört, sondern zugleich ein Verständnis dafür ergeben, daß die Energie des Atoms, wie die Spektren verlangen, für die Einfachterme sich mit wachsender Hauptquantenzahl demselben Werte nähert wie für die Triplettterme.

Bekanntlich zeigen die Bogenspektren der Elemente Zn, Cd, die auf Cu und Ag folgen, sowie das Hg-Spektrum denselben charakteristischen Bau wie die Bogenspektren der Erdalkalien. In der Tat müssen wir ja auch annehmen, daß die Verhältnisse, soweit es die Quantenzahlen k und j betrifft, genau dieselben sind. Andererseits dürfen wir annehmen, daß auf Grund der relativ kleineren Dimensionen des Atomrestes die Bahnen, die $k \geqq 2$ entsprechen, ganz außerhalb derselben verlaufen, und daß wie beim Bogenspektrum des Cu und Ag die Werte der Hauptquantenzahl für die Reihe der p- und P-Terme mit zwei, für die Reihe der d- und D-Terme mit drei anfangen. Diese Annahme, die mit der Größe der Terme in Übereinstimmung ist, bekommt eine anscheinend zwingende Stütze durch eine von Hansen, Takamine und Werner in Kopenhagen ausgeführte eingehende Untersuchung über den Starkeffekt des Quecksilberspektrums[1]), die gezeigt hat, daß nicht nur für die d-Terme, sondern auch für die höheren Glieder der p-Terme die Bahn des Serienelektrons nur sehr wenig von einer Keplerellipse abweichen kann.

Die Spektren der Elemente Al, Ca, In und Tl zeigen wieder eine Komplexstruktur von derselben Art wie die der Alkalibogenspektren, wie es auch zu erwarten wäre wegen der angenommenen Gleichheit des Normalzustandes der Erdalkalien und der Edelgase sowohl was das resultierende Impulsmoment wie die Einstellungsmöglichkeit der Atome im Magnetfeld betrifft. Zugleich zeigen diese Spektren verglichen mit den Alkalispektren typische Unterschiede, die genau den theoretischen Erwartungen entsprechen. Erstens ist die relativ geringe Größe des ersten s-Termes dadurch bedingt, daß die Hauptquantenzahl hier um 1 größer ist als bei dem Alkalimetalle in derselben Periode des Systems der Elemente, was wieder damit zusammenhängt, daß wir in dem Normalzustand der vorangehenden Elemente eine vorläufig abgeschlossene Elektronbahnkonfiguration von zwei n_1-Bahnen begegnen, wo n eben die Nummer der Periode im System der Elemente ist. Infolge

1) Über diese Untersuchung, die mehrere interessante Resultate betreffend die Beeinflussung komplizierter Spektren durch elektrische Felder ergeben hat, wird bald in den Schriften der Kopenhagener Akademie ein ausführlicher Bericht erscheinen.

dieses Umstandes wird im Normalzustand der betreffenden Elemente die Bahn des zuletzt eingefangenen Elektrons durch $k = 2$ gekennzeichnet sein. Wegen der großen Dimensionen des Atomrestes bei den betreffenden Elementen dringen die Bahnen $k = 2$ nicht nur in das Atominnere hinein, sondern für den ersten p-Term, der dem Normalzustand des Atoms entspricht, liegt die Elektronenbahn sogar ganz innerhalb des Gebietes der früher gebundenen Elektronen. Die Hauptquantenzahl dieser Bahn ist der Nummer der Periode im System der Elemente gleich.

Bei Aluminium bieten die Paschenschen Messungen des Serienspektrums dritter Art eine Grundlage für eine einfache Abschätzung der Dimensionen des Atomrestes. Aus dem Wert des größten s-Terms dieses Spektrums lesen wir direkt ab, daß das Elektron, das sich im zweifach geladenen Ion in einer 3_1-Bahn bewegt, während seines Umlaufs einen Abstand vom Kern erreicht, der nahezu dreimal so groß ist, wie der Radius der Elektronenbahn im normalen Wasserstoffatom. Im einfach geladenen Aluminiumion, wo zwei 3_1-Bahnen vorhanden sind, werden die Bahndimensionen der betreffenden Elektronen noch wesentlich größer. Dieses bringt nicht nur mit sich, daß eine Bahn mit $k = 2$ nicht ganz im äußeren Gebiet liegen kann, sondern sogar, daß das Elektron einer 3_2-Bahn niemals so weit vom Kerne kommt wie die Valenzelektronen in 3_1-Bahnen, was andererseits wieder ein weiteres Anwachsen der Bahndimensionen dieses Elektrons im Normalzustand des Atoms bedingt. In solchen Fällen ist es klar, daß man nicht erwarten darf, daß man eine angenäherte Abschätzung der Termgrößen mittels eines Vergleiches mit einer Elektronenbewegung in einem festen Zentralfeld erreichen kann, so wie es in gewissem Umfang möglich gewesen ist bei den Spektren, wo der Atomrest eine Edelgaskonfiguration bildet. Die besonders große Dimension des Atomrestes bei Aluminium und die geringe Symmetrie seiner Bahnkonfigurationen ermöglichen weiter ein Verständnis für die eigentümliche große Abweichung von den Wasserstofftermen, die die d-Terme des Bogenspektrums zeigen.

Bei der betrachteten Elementengruppe treffen wir einen neuen Zug im Aufbau der Atome, indem wir hier zum erstenmal nach dem Auftreten einer Edelgaskonfiguration Zeugen

sind vom Auftreten von Bahnen im Normalzustand des Atoms, für die $k = 2$ ist und für die die Hauptquantenzahl der Nummer der Periode im System der Elemente gleich ist. Dieses bedingt die Einleitung einer neuen Stufe in der Entwicklung der äußeren Elektronengruppe im Atom und bringt mit sich, daß wir neue Verhältnisse erwarten müssen bei den Spektren, die die folgenden Elemente zeigen. Obwohl hier versprechende Anfänge gemacht sind, sind weder die empirischen noch die theoretischen Verhältnisse genügend geklärt, damit wir bei dieser Gelegenheit darauf eingehen können.

Wie schon im vorhergehenden Paragraphen erwähnt, begegnen wir bei den in dem Schema auf S. 262 eingerahmten Elementenreihen Verhältnissen, die durch eine vorübergehende *Entwicklungsstufe einer inneren Elektronengruppe* bedingt sind. Bei diesen Elementen treffen wir, wie es theoretisch zu erwarten wäre, ausgesprochene Abweichungen vom oben erwähnten spektroskopischen Verschiebungssatze. Wie es zuerst durch die eingehende Untersuchung von Catalán über das Mangan-spektrum klargelegt wurde, begegnen wir hier sogar ganz neuen Typen der Komplexstruktur der Serienlinien, den sogenannten Multiplets.[1]) Das Auftreten dieser Multiplets ist bedingt durch größere Werte des Gesamtimpulses des Atomrestes, als wir bei den Dublet- und Tripletspektren begegnet haben, was sich auch in den magnetischen Eigenschaften der Ionen dieser Elementenreihen in charakteristischer Weise äußert. Auch in anderer Weise bewirken die Verhältnisse, die die Ausbildung der Elektronengruppen begleiten, daß die Mannigfaltigkeit der stationären Zustände, mit denen wir bei der Deutung der Spektren zu rechnen haben, eine viel größere Verwickeltheit aufweist, als wir nach der einfachen in §§ 4 und 5 dargelegten schematischen Deutung der Spektralgesetze erwarten sollten.

Wir werden hier nicht näher auf diese komplizierteren Fragen eingehen, bei deren Untersuchung die Unvollständig-

1) M. Catalán, Trans. Roy. Soc. A. 223. S. 127—178. 1922. Vgl. in dieser Verbindung auch die Untersuchung von H. Gieseler über das Chromspektrum. (Ann. d. Phys. 69. S. 147. 1922.) Für die theoretische Diskussion der betreffenden Typen von Spektren siehe weiter A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 70. S. 32. 1923, sowie G. Wentzel, Phys. Zeitschr. 24. S. 104. 1923.

keit der theoretischen Grundlagen, die sich schon bei der Behandlung der einfacheren in diesem letzten Paragraphen besprochenen Fragen so stark geltend gemacht hat, uns immer deutlicher entgegentritt. Diese Unvollständigkeit hervorzuheben mußte dem Wesen der Sachen nach eine der Hauptaufgaben dieses Berichtes bilden, deren Absicht es ja in erster Linie war, einen Eindruck von dem jetzigen Stand der Bestrebungen zu geben, die darauf hinzielen, die Gesetzmäßigkeiten der Spektren zur Entwicklung von Vorstellungen über den Atombau zu verwerten, um so die Hoffnung zu erfüllen, die vom Anfang der spektroskopischen Wissenschaft ihren Pflegern vor Augen geschwebt hat.

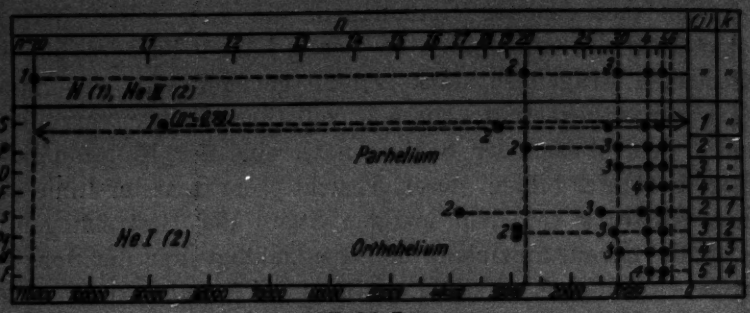
Bei dem Abschluß dieser Arbeit werde ich gern meinen Mitarbeitern herzlich danken, besonders den Herren H. A. Kramers und W. Pauli, die mich bei der Abfassung des Manuskriptes und der Diskussion vieler Einzelheiten der Theorie tatkräftig unterstützt haben, sowie Hrn. S. Werner, der mir bei der Diskussion des empirischen Materials und der Ausführung der graphischen Darstellungen der Spektren wertvolle Hilfe geleistet hat.

(Eingegangen 15. März 1923.)

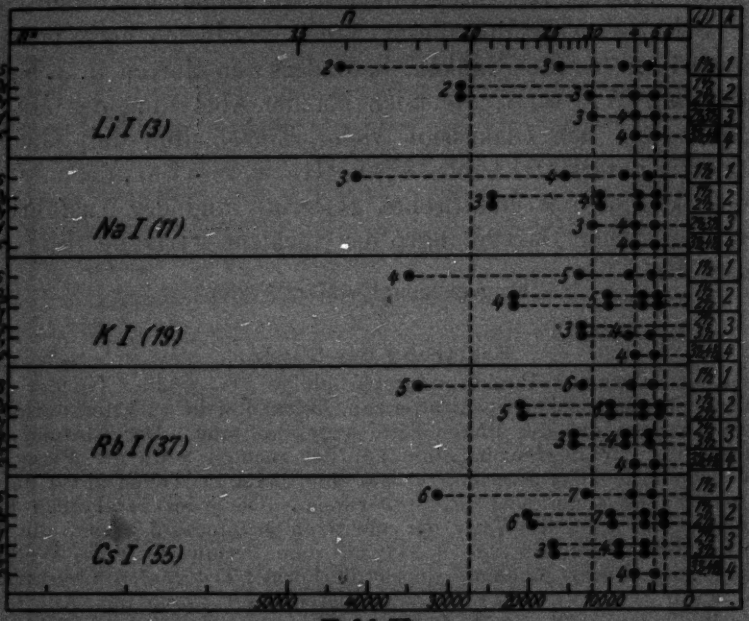
Erklärung der Tafeln.

Die schwarzen Punkte vertreten einige der größten Glieder der Reihen von empirischen Spektraltermen, deren übliche spektroskopischen Bezeichnungen auf der linken Seite angeführt sind. Der Abstand der Punkte bis zur Begrenzungslinie auf der rechten Seite der Figur ist den numerischen Termwerten, für die eine Skala in Wellenzahlen unten an den Tafeln angebracht ist, proportional. Die jeder Tafel oben beigefügte Skala gibt die Werte der effektiven Quantenzahl n^* an, die für ein Spektrum p-ter Art (vgl. S. 243) mit dem Termwerte T (in Wellenzahlen ausgedrückt) eindeutig durch die Formel $T = Rp^2/n^{*2}$ verknüpft ist, wo R die Rydbergsche Zahl, deren Wert durch den Ausdruck $R = 109737\ (1 - 5{,}4 \cdot 10^{-4}/A)$ gegeben ist, wo A das Atomgewicht des Elementes relativ zum Wasserstoff bedeutet.

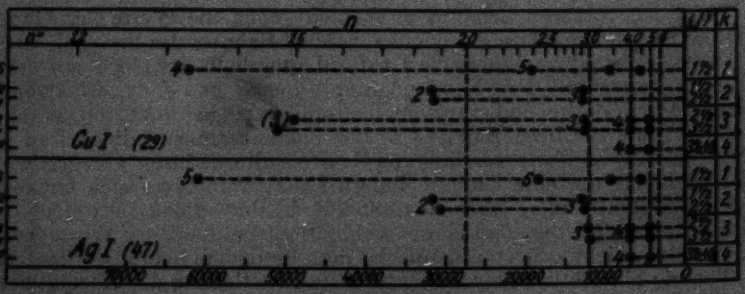
Die den Punkten beigefügten Zahlen geben die Werte der Hauptquantenzahl der den Termen entsprechenden Bahnen des Serienelektrons an. Diese Zahl ist geeignet, die Laufzahl innerhalb der einzelnen Termreihen zu vertreten. Die Nebenquantenzahlen k und j der Elektronenbahnen, deren Werte den einzelnen Termreihen zugeordnet sind, ergeben in erster Linie die Beschränkung in den Kombinationsmöglichkeiten der Terme bei Abwesenheit von äußeren Kräften, die dadurch geregelt wird, daß k sich nur um eine Einheit ändern kann, während j sich entweder um eine Einheit ändert oder unverändert bleibt. Dazu tritt noch die weitere Einschränkung, daß eine Kombination, bei der die j-Werte beide gleich 1 sind, nicht auftreten kann. Es muß besonders betont werden, daß die Theorie hinsichtlich der Bedeutung und Festlegung der Absolutwerte der Quantenzahl j keinen abgeklärten Charakter besitzt, was in den Tafeln durch die angebrachten Klammern zum Ausdruck gebracht ist.



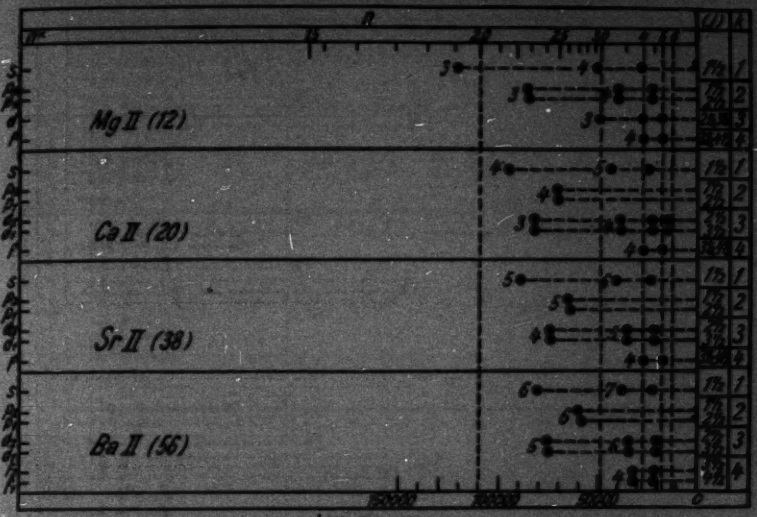
Tafel I.



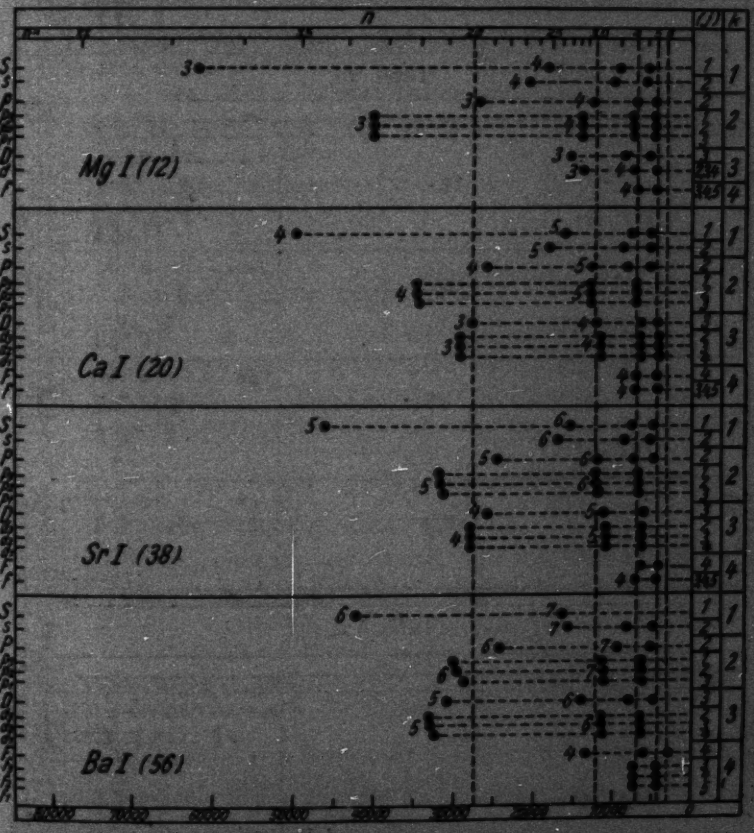
Tafel II.



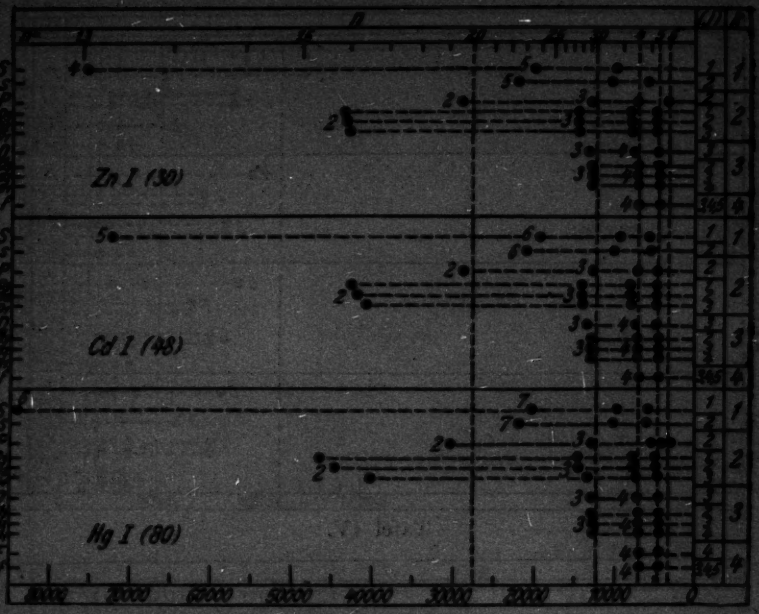
Tafel III.



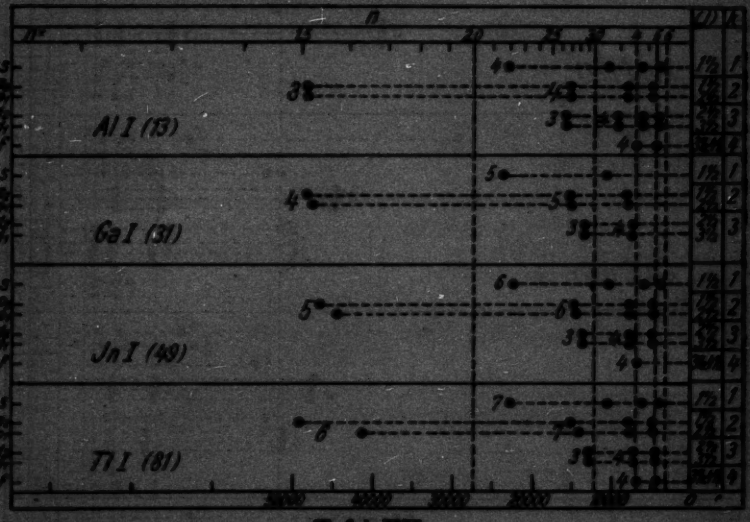
Tafel IV.



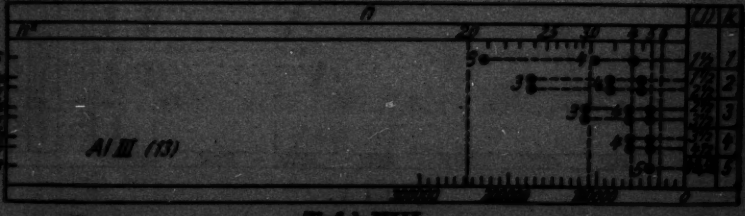
Tafel V.



Tafel VI.



Tafel VII.



Tafel VIII.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1923. № 13.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 71.

1. *Über die Intensitätsverteilung und den Ursprung des Bandenspektrums von Stickstoff;*

von H. Kirschbaum.

(Hierzu Tafel I und II.)

Inhalt: 1. Einleitung, Problemstellung. — 2. Methoden: a) Spektrograph, b) Entladungsröhre, c) Stromquellen, d) Behandlung der Entladungsröhren. — 3. Beobachtungen: a) die Banden der positiven Säule bei verschieden hohen Drucken (Temperaturen); b) die Banden der positiven Säule bei gleichem Druck und verschieden hohen Stromstärken (Temperaturen); c) die Banden der positiven Säule bei gleichem Druck und gleicher Stromstärke, dagegen bei verschiedenen Temperaturen; d) Intensitätsvergleich zwischen den Banden in der positiven Säule und in den Kanalstrahlen; e) Intensitätsvergleich zwischen den Banden in den Kanalstrahlen und in der negativen Glimmschicht; f) Intensitätsvergleich zwischen den Bandenkanten bei verschiedenen Anregungen in den einzelnen Teilen des Glimmstromes. — 4. Ergebnisse.

1. Einleitung, Problemstellung.

Die spektralanalytische Forschung über die Vorgänge in elektrisch durchströmten Gasen hat zu der Erkenntnis geführt, daß ein und dasselbe Gas unter verschiedenen Versuchsbedingungen verschiedene Spektren zu liefern imstande ist.[1]) Die Beobachtungen, daß unter gewissen Umständen gleichzeitig das Linienspektrum und das Bandenspektrum auftreten, gaben den Anlaß zu der Vermutung, daß es nicht dieselben Gasteile sind, welche das eine und das andere Spektrum geben, sondern daß gewisse Teile das Linien-, andere das Bandenspektrum emittieren. Es festigte sich die Ansicht, wonach der Träger des Linienspektrums das Atom sei, das Molekül hingegen als Emissionsträger des Bandenspektrums zu gelten habe.

Außer den neutralen Atomen und Molekülen hat man auch die durch Abspaltung einer oder mehrerer Elektronen im Glimmstrom entstehenden ionisierten Atome bzw. Moleküle als Träger von Lichtemission anzusehen, infolgedessen erweitern sich im gewissen Sinne die Arten der Emissionsträger der Spektren ein und desselben Gases.

1) J. Plücker u. S. W. Hittorf, Phil. Trans. 155. S. 1—20. 1865.

Wenn nun die Auffassung richtig ist, daß die Träger des Bandenspektrums das Molekül bzw. Molekülion[1]) ist, dann liegt die Frage nahe, ob Atomschwingungen in den Trägern der Bandenspektren einen Einfluß auf diejenigen Elektronenschwingungen ausüben, die als eigentliche Emissionszentren der Bandenspektren in Frage kommen. Es ist denkbar, daß verschiedenen Arten, ja verschiedenen Schwingweiten der Atomschwingungen verschiedene Frequenzen der Elektronenschwingungen, also verschiedene Teile des Bandenspektrums entsprechen. Ist dies der Fall, dann dürfen wir erwarten, daß die Intensitätsverteilung der Bandenspektren durch Verstärkung der Atomschwingungen ihrer molekularen Träger geändert werden.

Die Häufigkeit der möglichen Atomschwingungen kann im Vergleich zu der Häufigkeit bei gewöhnlicher Temperatur auf folgende Arten vermehrt werden. Erstens durch Erhöhung der Temperatur; zweitens ist zu erwarten, daß der Stoß von Kanalstrahlenteilchen, da deren Masse von der Ordnung der Masse der Atome ist, gleichzeitig mit den Elektronenschwingungen auch Atomschwingungen ihrer molekularen Träger bewirken; von dem Stoß der Kathodenstrahlen ist überwiegend nur eine Anregung der Elektronenschwingungen, nicht der Atomschwingungen zu erwarten.

Um den hiernach erwarteten Einfluß der Temperatur im Sinne der gaskinetischen Theorie auf das Intensitätsverhältnis der Linien innerhalb einer Bande und auf das Intensitätsverhältnis der Bandenkanten innerhalb einer Bandengruppe zu zeigen, wurden die Bandenspektren von Stickstoff bei verschiedenen Temperaturen untersucht, wie sie von dem Stoß der langsamen Kathodenstrahlen in der positiven Säule geliefert werden. Die Möglichkeit, in der positiven Säule mäßige und hohe Temperaturen zu erzielen, wird gegeben einerseits durch Erwärmung der Entladungsröhre von außen, andererseits durch die Veränderung der Stärke des Glimmstromes innerhalb einer Entladungsröhre. Dies letztere wurde bei den vorliegenden Untersuchungen in der Weise erreicht, daß 1. die positive Säule bei niedrigem Druck und kleiner Stromdichte (mäßiger Temperatur) in einer weiten Entladungsröhre, 2. die positive Säule bei ziemlich hohem Druck und

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 52. S. 221. 1917.

großer Stromstärke in Kapillaren und S. die positive Säule in Stickstoff bei atmosphärischem Druck — letzteren Versuchsbedingungen zur Erzielung hoher Temperaturen — hervorgerufen wurde.

Zum Vergleich der Intensitätsverhältnisse von Bandenlinien für den Fall der Anregung durch Kanalstrahlen und für den Fall der Anregung durch Kathodenstrahlen wurden in Stickstoff Spektrogramme an den Kathodenstrahlen der negativen Glimmschicht und an den Kanalstrahlen, wie sie hinter der Kathode verlaufen, bei gleichen Gasdrucken, gleichen Entladungsspannungen und Stromstärke gewonnen.

Über das Bandenspektrum des Stickstoffs, des typischen Vertreters eines Bandenspektrums, liegen schon zahlreiche Arbeiten vor.[1]) Diese Untersuchungen gehen zumeist auf eine Darstellung der Bedingungen für das Auftreten der Linien- und Bandenspektren des Stickstoffs in ihrer ganzen Ausdehnung hauptsächlich zur Bestimmung der Wellenlängen hinaus, und wenn hier und da Angaben über den Intensitätsverlauf der einzelnen Banden und Bandengruppen gemacht sind, so geben sie kein eindeutig klares Bild über bestimmte Intensitäts- und Strukturänderungen bei verschiedenen Drucken und Anregungsbedingungen des leuchtenden Stickstoffs.[2])

Hinsichtlich einer Änderung der Intensitätsverteilung im Bandenspektrum des Stickstoffs in der positiven Säule durch Temperaturerhöhung sind vor längerer Zeit von J. Stark[3]) Beobachtungen gemacht worden, die ergeben haben, daß die Erhöhung der mittleren Temperatur des im Bandenspektrum leuchtenden Stickstoffs der positiven Säule die Intensitätsunterschiede der Linien innerhalb einer Bande ausgleicht. Auf diese Arbeit wird noch im Laufe der Mitteilungen zurückzukommen sein. Auch Angerer[4]) konstatierte Änderungen des positiven Bandenspektrums des Stickstoffs mit der Temperatur, wenn einmal die benutzten Geißlerschen Röhren Zimmertemperatur hatten, ein ander Mal sie auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt waren.

---

1) Vgl. Kaysers Handbuch der Spektroskopie. Bd. V.

2) H. N. Konen, Das Leuchten der Gase und Dämpfe. S. 314. Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1913.

3) J. Stark, Phys. Zeitschr. 7. S. 369. 1906.

4) E. Angerer, Ann. d. Phys. 32. S. 549. 1910.

Vom Stickstoff sind eine ganze Reihe verschiedener Bandenspektren bekannt, die ich hier kurz nach der Bezeichnung von Deslandres aufzählen möchte.

1. Die erste positive Gruppe; sogenannt, weil sie in starker Intensität in der positiven Säule des Glimmstromes auftritt, sie reicht von etwa λ 7700—5000 Å.-E. und liegt im Roten und Gelben.
2. Die zweite positive Gruppe; sie umfaßt die blauen und violetten Banden des Wellengebietes λ 5800—2800 Å.-E.
3. Die dritte positive Gruppe ist von verschiedenen Forschern, auch von Deslandres selbst als dem Stickstoff nicht zugehörig erkannt worden, zuletzt noch von Hardtke[1]), der angibt, daß diese positive Gruppe nicht dem elementaren Stickstoff, sondern einer seiner Sauerstoffverbindungen zuzuordnen ist.
4. Die negative Gruppe, diese besonders kräftig im negativen Glimmlicht auftretende Bandengruppe, ist in den Grenzen von λ 4710—3300 Å.-E. bekannt; ihre Banden sind ebenso wie die der vorhergehenden positiven Gruppen alle nach kürzeren Wellenlängen abschattiert.

— Die vorliegenden spektrographischen Untersuchungen beschränkten sich auf das sichtbare Gebiet und zwar hauptsächlich auf die positiven und negativen Stickstoffbanden in Blau und Violett.

2. Methoden.

a) Spektrograph.

Die geringe Intensität der Stickstoffkanalstrahlen erforderte einen Prismenspektrographen mit großer Lichtstärke und genügender Dispersion. Für die photographischen Aufnahmen der einzelnen Spektren stellte mir Hr. Prof. Steubing seinen Spektrographen[2]) zur Verfügung, jedoch wurde der Spektrograph mit einer anderen Optik für die vorliegenden Untersuchungen ausgerüstet.

Als Kollimator- und Kameraobjektiv benutzte ich lichtstarke astigmatisch und chromatisch gut korrigierte Zeißtripletts von 50 cm Brennweite und einer Öffnung von 1:4,8.

1) O. Hardtke, Ann. d. Phys. 56. S. 372. 1918.

2) W. Steubing, Ann. d. Phys. 58. S. 55. 1919. Hrn. Prof. Dr. Steubing danke ich noch an dieser Stelle für die Überlassung des Spektrographen.

Um den Querschnitt des aus dem Kollimatorobjektiv austretenden Strahlenbündels bei ganzer Öffnung voll ausnutzen zu können, wurde als Dispersionskörper ein einfaches, großes, klares Flintglasprisma[1]) mit einem Kantenwinkel von ca. 60°, einer Höhe von 10 cm und einer Kantenlänge von 17 cm gewählt. Es wurde zur Vermeidung größerer Absorption der Strahlen im Prismenglas so auf den Prismentisch gestellt, daß das Strahlenbüschel der oberen, der Kante benachbarten Teil des Prismenglases durchsetzte. Das Kameraobjektiv wurde derartig zum Dispersionskörper orientiert, daß es Blau und Violett voll in sich aufnahm und in der Nähe seiner Achse auf der photographischen Platte zeichnete; dadurch wurde eine große, gleichmäßige Helligkeit für den zur Untersuchung hauptsächlich bestimmten Spektralbezirk von λ 4700—3900 Å.-E. gewonnen. Durch Drehung des Prismas aus der Minimumstellung konnte die Dispersion soweit gesteigert werden, als dies ohne große Schädigung einer gleichmäßigen Schärfe der optischen Abbildung und der Helligkeit für das verlangte Spektralgebiet zu erlangen war. Die Dispersion für die einzelnen Gebiete betrug bei λ 4700 etwa 25 Å.-E. auf 1 mm, bei λ 4250 — 18 Å.-E. auf 1 mm, bei λ 3900 — 5,8 Å.-E. : 1 mm. Die Spaltbreite betrug 0,02 mm. Bei der Auswahl der Trockenplatten war darauf Bedacht gelegt, daß die Platte bei einer großen Empfindlichkeit den blau und violetten Teil des Spektrums annähernd gleichmäßig an Intensität lieferte. Hauff extra rapid-Platten erfüllten diese Bedingung und wurden im Format 9×12 gewählt. Für die Untersuchung im Rot, die auch eine Umstellung des Spektrographen notwendig machte, standen mir einige wenige panchromatische Platten von Wratten und Wrainright zur Verfügung. Alle verwendeten Platten wurden mit Rodinal von 1 : 10 Verdünnung mit Bromkalizusatz in gleicher Weise entwickelt.

Die Schwärzungen der Spektrogramme wurden okulariter mit dem Hartmannschen Mikrophotometer ermittelt. Wegen der ausgedehnten Spektralbezirke der einzelnen mit einander zu vergleichenden Banden gingen die mikrophotometrischen Messungen weit in die Zehntausende. Ich machte auch Gebrauch von dem der deutschen Wissenschaft von der Notgemeinschaft

1) Dieses Flintgasprisma stammt aus Mitteln, die mir das Kaiser Wilhelm-Institut in Berlin zur Verfügung gestellt hat.

zur Verfügung gestellten registrierenden Mikrophometers; für quantitative Zwecke mußte ich jedoch, wie unten näher erwähnt wird, auf Messungen am Hartmannschen Mikrophometer zurückgreifen.

b) Entladungsröhren.

Für die Untersuchungen wurden 4 Arten von Entladungsröhren benutzt.

1. Die Kanalstrahlenröhre (Fig. 1a).

Sie besaß eine Gesamtlänge von 34 cm. Der Durchmesser der Röhre, überall gleichmäßig, war ziemlich groß gehalten 6 cm, um bei mäßiger Dichte des Glimmstromes ein hinreichend breites und damit ein genügend intensives Strahlenbündel zu erhalten. Die Anode A hatte einen Durchmesser von 4,8 cm und war ebenso wie die Kathode K aus Aluminium. Der Boden der napfartigen Kathode war mit möglichst dicht gelagerten 1 mm weiten Löchern bedeckt. Um zu verhüten, daß ins Beobachtungsfeld der Kanalstrahlen Glimmfäden von oben herabglitten, und diese ein fehlerhaftes Kanalstrahlenspektrum lieferten, war der Durchmesser der Glasröhre so bemessen worden, daß die Kathode so dicht als möglich an die Glaswand gerückt werden konnte. Durch 3 seitliche Ansätze, von denen 2 aus Glas waren, während der dritte aus Aluminium bestand und gleichzeitig als Stromzuführung diente, erhielt die Kathode eine stabile zentrale Stellung in der Röhre. Der Abstand der Kathode von der Anode war 16 cm und absichtlich so groß gewählt worden, um bei erhöhtem Druck die positiv geschichtete wie ungeschichtete Säule in hinreichender Ausdehnung zu erhalten und die gleiche Röhre für die 3 Fälle der Spektralbeobachtungen der Kanalstrahlen, der negativen Glimmschicht und der positiven Säule verwerten zu können.

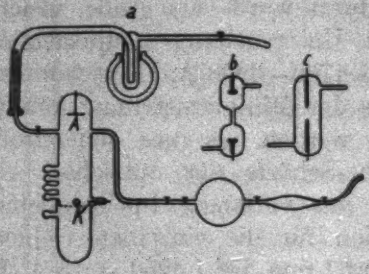


Fig. 1a, b u. c.

Um dem Übelstande zu begegnen, daß infolge der kathodischen Zerstäubung und des damit verbundenen Belages auf der inneren Glaswand die Lichtemission stark geschwächt, ja auf die Dauer nach wenigen Aufnahmen die Glimmlichtemission nach außen hin vollständig unterbunden wurde,

waren sowohl zur Beobachtung des Kanalstrahlenraumes wie auch des Glimmlichtraumes seitliche Ansätze an die Röhre geblasen. Diese 8 cm langen Seitenröhren besaßen durchweg am Grunde an der Ansatzstelle eine Öffnung von höchstens 3—4 mm. Die flach kugeligen Stirnflächen der Ansätze waren sorgfältig schlierenfrei geblasen, um einer Verzerrung vorzubeugen. Das zur Beobachtung der Kanalstrahlen dienende Ansatzrohr war 1,2 cm hinter der Kathode senkrecht angebracht. Diese senkrechte, zur Richtung der Kanalstrahlengeschwindigkeit gewählte Seitenrohranordnung schaltete den Dopplereffekt, der übrigens an den Kanalstrahlen bei ihrer Emission von Stickstoffbanden bisher nicht aufgefunden ist, vollkommen aus.

Oberhalb der Kathode waren 4 derartige Ansätze angebracht, um die Glimmlichtsäume bei verschieden großen Kathodendunkelräumen — verschieden großen Kathodenstrahlgeschwindigkeiten — der Beobachtung zugänglich zu machen.

Die Kanalstrahlenröhre stand mittels zweier Glasröhren (Fig. 1a) mit einem Vorratsgefäß für Stickstoff und mit einem Luftpumpenaggregat (Gaedescher Kapselpumpe und rotierender Quecksilberpumpe) in Verbindung. Das eine Glasrohr, welches einen Glashahn enthielt, war in ein anderes, breites, zur Luftpumpe weitergehendes Glasrohr geschoben und an dem einen Ende mit Siegellack fest verkittet. Durch diese Anordnung bot sich die Möglichkeit, die Entladungsröhre je nach den einzelnen Untersuchungen an Kanalstrahlen, an der negativen Glimmschicht oder positiven Säule evakuiert zu verschieben, und ihre Beobachtungsansätze senkrecht vor dem mittleren Teil des Spektrographenspaltes festzulegen. Stets war zwischen Röhre und Luftpumpe ein Kühlgefäß — Kühlung in Devarflasche mit Kohlensäure und Äther — zur Kondensation des Quecksilberdampfes eingeschaltet.

2. Zur Untersuchung der Lichtemission der positiven Säule bei geringer, mäßiger und großer Stromdichte wurde ein Geißlerrohr (Fig. 1b) benutzt, das aus einer Kapillare von 1 mm Durchmesser und 4 cm Länge bestand, die sich bauchig an beiden Seiten erweiterte und hier zylinderische 5 mm dicke Aluminiumelektroden axial enthielt. Das Geißlerrohr war ähnlich wie die Kanalstrahlenröhre mit Pumpe und Vorratsgefäß für Stickstoff verbunden, nur war hier zwischen Vorratsgefäß ein Quecksilbermanometer mit Kühlgefäß angeschlossen.

Um den Einfluß der Temperatur auf das Spektrum der

positiven Säule durch Erhitzen von außen feststellen zu können, wurde eine Quarzglasröhre in der aus Fig. 2 ersichtlichen Form benutzt. Der Kosten halber war diese Entladungsröhre aus den verschiedensten Quarzglasstücken einfach angefertigt, welche mir einzelne Institute der hiesigen Hochschule überlassen hatten.

Das Quatzglasrohr E bestand aus undurchsichtigem Quarz mit einer lichten Weite von 8 mm. Seine Länge von den Ansatzröhren A_1 und A_2 betrug etwa 10 cm; an dem einen Ende war ein durchsichtiges Quarzstück angeschmolzen, an dem anderen ein zylindrisches Gefäß G aus reinem, durchsichtigem Quarzglas. — Die durchsichtigen Ansatzrohre A_1 und A_2 (1 cm lichte Weite), die nach unten hin sich bauchig erweiterten und weiter in lange, dünne Röhrchen Z_1 und Z_2 endigten, dienten zur Aufnahme der Platinelektroden (12 mm Durchmesser) und ihrer Platinzuleitungsdrähte, welch letztere fast in ihrer ganzen Länge mit den Quarzröhrchen Z_1 und Z_2 verschmolzen waren. Bei diesem Zusammenschmelzen wurde, um ein Durchschmelzen des Platindrahtes im Sauerstoffgebläse zu vermeiden, in der Weise verfahren, daß die Röhre provisorisch luftdicht gemacht, evakuiert, und die Röhrchen Z vorsichtig bis zum Weichwerden hoch erhitzt wurden. Durch den äußeren Luftdruck gepreßt, legte sich das Quarzrohr so eng an die Zuführungen an, daß hier die Röhre genügend abgedichtet war, jedoch wurden der Sicherheit halber die unteren Enden mit Siegellack verkittet und die Röhrchen Z mit dünnem Gummischlauch umgeben (sie waren während der Versuche beim hocherhitzten Rohre in Kühlgefäße mit Wasser getaucht). Die Quarzröhren bei C und D, welche einerseits zum Vorratsgefäß, anderseits zur Pumpe führten, ragten in enganschließende Glasröhrchen hinein und waren mit diesen durch Siegellack luftdicht verkittet.

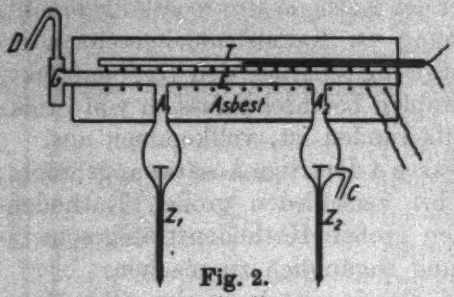


Fig. 2.

Die Kittstellen waren soweit von der Entladungsröhre, etwa 35 cm, angebracht, daß eine Erwärmung des Siegellacks nicht zu befürchten stand. Zum Zweck der elektrischen Heizung des Quarzrohres E war um dasselbe Chromnickeldraht spiralförmig und zur Vermeidung eines Magnetfeldes, das auf die

Entladung und die Emission der Spektren wirksam sein konnte, bifilar gewickelt. Auf der Drahtspirale lag ein Quarzröhrchen zur Aufnahme eines Thermoelementes *T*. Das Ganze war mit einem dicken Wärmeschutz aus Asbest umgeben.

Diese Entladungsröhre wurde vor dem Spektrographen derart aufgestellt, daß das zylinderische Gefäß (*G*) mit seiner Achse parallel zum Spektrographenspalt — zur Vermeidung einer Linsenwirkung — stand; so wurde die positive Säule in der Längssicht beobachtet.

Zur Messung der Temperaturen an der Entladungsröhre diente ein Thermoelement aus Platin-Platinrhodium. Die Temperaturen wurden an einem eigens für Thermoelemente gebauten Millivoltmeter abgelesen. Das Thermoelement konnte zur Beobachtung der Temperaturen an verschiedenen Teilen der Entladungsröhre in dem Quarzröhrchen *T* verschoben werden. Der durch Widerstände regulierbare elektrische Heizstrom für die Drahtspirale wurde einer Akkumulatorenbatterie mit hoher Kapazität entnommen.

4. Die Stromröhre (Fig. 1c), welche zur Beobachtung der positiven Säule bei Atmosphärendruck dienen sollte, bestand aus einem zylinderischen Glasrohr von 8 cm Durchmesser, das in Spitzen endende Nickelelektroden axial enthielt; die Spitzen waren 15 mm voneinander entfernt. Mittels zweier Ansätze war auch diese Röhre mit der Pumpe und unter Zwischenschaltung eines mit Phosphorpentoxyd gefüllten Trockengefäßes mit dem Vorratsgefäß für Stickstoff verbunden; ein Glasrohransatz mit Glashahn zwischen Entladungsröhre und Pumpe ermöglichte einen Ausgleich des im Inneren herrschenden Gasdruckes mit dem Atmosphärendruck. Bei diesen Beobachtungen wurde die positive Säule in ihrer ganzen Länge durch eine aplanatische, photographisch korrigierte Lupe von Steinheil (München) mit dem Öffnungsverhältnis 1 : 2 scharf und in natürlicher Größe auf dem Spektrographenspalt abgebildet; dabei wurde der Spalt oben und unten verdeckt und nur die Spaltmitte in einer Länge von 5 mm freigelassen, damit nur der mittlere Teil der Leuchtbahn der positiven Säule der spektralen Zerlegung zugängig war.

Auch bei den Spektraluntersuchungen an den drei ersten Stromröhren war nur der mittlere Teil des Spaltes frei, jedoch die Röhre bzw. ihre Seitenansätze waren ohne jedes Zwischenglied dicht vor den Spektrographenspalt gerückt.

c) Stromquellen.

Um eindeutige Strom- und Spannungsverhältnisse zu haben, arbeitete ich in fast allen Fällen mit Gleichstromquellen. Hierfür standen mir eine Hochspannungsdynamomaschine, die bei Vollerregung ca. 4800 Volt lieferte, und eine Akkumulatorenbatterie von 2500 Volt zur Verfügung.

Bei Spannungen über 4800 Volt waren beide Stromquellen hintereinandergeschaltet; ihre Stromlieferung wurde mit Hilfe von Jodkadmium-amylalkohol-Widerstände reguliert. Für höhere Spannungen als 7000 Volt, die bei höheren Drucken überschritten werden mußten, wurde ein mit Gleichstrom von 110 Volt und Rotaxunterbrecher primär betriebenes AEG-Induktorium benutzt, dessen hochgespannter sekundärer Wechselstrom vermittelst einer Ventilröhre hinreichend gleichgerichtet wurde. Hier mag schon erwähnt sein, daß der Vergleich zweier Spektrogramme, die unter gleichem Druck-, Spannungs- und Strombedingungen einmal mit Gleichstrom, ein andermal mit der Wechselstrom-Gleichrichteranordnung gewonnen waren, Verschiedenheiten in den Spektren nicht erbrachten. Die jeweiligen Gleichstromspannungen wurden bis 3500 Volt an einem Braunschen Elektrometer, für höhere Spannungen an einem statischen Voltmeter von Siemens & Halske bestimmt. Zur Feststellung der Stromstärke bei Gleichstrombetrieb stand mir ein Milliamperemeter von Weston, bei Induktoriumbetrieb ein Milliamperemeter zur Verfügung, wie es in der Röntgenpraxis verwandt wird.

d) Behandlung der Röhren.

Die Reinigung der Stromröhren wurde vor Beginn der Aufnahmen der Spektren in der Weise vorgenommen, daß die Röhren unter starker Strombelastung, zuletzt unter gleichzeitigem Zuströmen und Abpumpen von Stickstoff so lange betrieben wurden, bis bei konstanter Füllung und gleichzeitiger Abdrosselung von Vorratsgefäß und Pumpe in starkem Maße Selbstevakuation der Röhre eintrat, was sich stets bei großer Reinheit des Stickstoffs zeigt und als Zeichen seiner Reinheit gelten kann. Durch sorgfältiges Einstellen der Hähne am Vorratsgefäß und Pumpe konnte der Zu- und Abfluß von Stickstoffgas bei den Aufnahmen an der negativen Glimmschicht und den Kanalstrahlen so geregelt werden, daß jede Aufnahme trotz der oft langen Belichtungszeit bis zu 12 Stunden

unter den beabsichtigten, konstanten Bedingungen erhalten wurde. Während einer Aufnahme an der positiven Säule bei Drucken über 5 mm Hg blieb der Stickstoffinhalt ohne jede Zuleitung von Gas in der Röhre erhalten; von Aufnahme zu Aufnahme dagegen wurde nach Abpumpen des Gasinhalts neuer Stickstoff aus dem Vorratsgefäß zugelassen. Eine nennenswerte Änderung der vorgenannten Druckbedingungen der meist nur kurze Zeit währenden Aufnahmen der positiven Säule habe ich nicht wahrgenommen.

Als Gasfüllung konnte käuflicher, komprimierter Bombenstickstoff benutzt werden, deren stets geringe Verunreinigungen von Sauerstoff und Kohlendioxyd in keinerlei Weise das Stickstoffspektrum beeinflußten und störend wirkten. Denn die in Frage kommenden Aufnahmen unterscheiden sich nicht, ob einmal Bombenstickstoff zur Füllung der Stromröhren benutzt wurde oder Stickstoff, der durch Erhitzung von Natriumazid (bezogen von Kahlbaum) nach dem in dem Moserschen Buch[1]) angegebenen Verfahren gewonnen war. Dieser Stickstoff gilt als vollkommen rein, wenn er im hohen Vakuum hergestellt ist. Auch hier geschah dies mit Hilfe des vorerwähnten Luftpumpenaggregats unter mehrstündiger Erwärmung des Natriumazids bis ca. 310° bei dauernder Kontrolle des Vakuums. Erst dann wurde mit der bei 320° einsetzenden Entwicklung des Stickstoffgases begonnen, wenn durch die Entladungsröhre (1a), die währenddessen offen mit dem Vorrats- und Gasentwicklungsgefäß verbunden war, kein Strom des Induktoriums ging. Hier sei bemerkt, daß das Gasentwicklungsgefäß mit Natriumazid ohne Hähne mit dem Vorratsgefäß verschmolzen war.

Über den Reinheitsgrad der in den Strahlungsröhren benutzten Stickstoffüllungen, die auch während der Aufnahmen mit einem Handspektroskop beobachtet wurden, gaben die erhaltenen Spektrogramme selbst Aufschluß. Wasserstoff- und Quecksilberlinien wiesen die zur Diskussion verwerteten Spektrogramme nicht auf, nur auf den Kanalstrahlenaufnahmen zeigte sich das intensive Aluminiumdublett im Ultraviolett. Noch sei erwähnt, daß alle Teile der Röhre bis auf das Beobachtungsgebiet zur Vermeidung störenden Nebenlichtes abgedeckt waren.

---

1) L. Moser, Reindarstellung von Gasen. Verlag von Ferd. Enke, Stuttgart 1920.

3. Beobachtungen.

a) *Die Banden der pos. Säule bei verschieden hohen Drucken (Temperaturen).*

Bekanntlich[1]) wird das Leuchten der positiven Säule durch den Stoß langsamer Kathodenstrahlen auf Gasmoleküle erregt. Bei diesem Vorgange erhöht sich die mittlere Temperatur des Gases in der positiven Lichtsäule nicht bedeutend und kann selbst unter 100° liegen, wenn der Querschnitt der Entladungsröhre groß und der Druck und die Stromdichte niedrig gehalten werden. Die Temperatur wächst jedoch bei gleichbleibendem Röhrenquerschnitt mit zunehmender Stromdichte und steigt bei konstantem Gasdruck und konstanter Stromstärke um so höher, je kleiner der Querschnitt der Lichtsäule ist; in Kapillarröhrchen vermag sie weit über 1000° C zu erreichen.

Um nun den Einfluß der Temperatur auf das Intensitätsverhältnis sowohl der positiven wie negativen Banden des Stickstoffs erkennen zu können, wurden einmal Spektralaufnahmen der geschichteten und ungeschichteten Säule an der weiten Röhre (Fig. 1a) bei niedrigem Druck und geringer Stromstärke (niedriger Temperatur), ein andermal Aufnahmen der positiven Säule in der Kapillaren bei niedriger, mäßiger und hoher Stromstärke (bzw. Temperatur) unter meßbar gleichen und verschiedenen Druckverhältnissen gewonnen. Ein Maß für die Größe der Gasdichte konnte in den vorliegenden Fällen nicht angegeben werden.

In Fig. 3 ist die Schwärzungsverteilung des Bildes der positiven Bande λ 4269 Å.-E., die genügende Dispersion im Spektrogramm aufwies, für den Fall der geschichteten (. . . .) und den Fall der ungeschichteten Säule ($\times \times \times$) in der 6 cm weiten Röhre dargestellt. Die Temperatur der Röhre 1 in dem Beobachtungsbezirk etwa 4 cm unterhalb der Anode überstieg die Zimmertemperatur kaum merklich. Es handelt sich also hier um eine Stickstoffbande eines Spektrums, welches der positiven Säule bei niedrigem Druck von der Größenordnung 1 mm und niedriger Stromdichte, d. h. niedriger Temperatur entstammte. Die Aufnahme der I. Schicht der geschichteten positiven Säule ist bei 580 Volt und 10,5 — 11

1) Literatur: Handbuch d. Radiologie. III. Art.: R. Seeliger, Positive Säule.

Milliampere, die ungeschichtete positive Säule bei 560 Volt und 9 — 9,5 Milliampere erhalten worden.

Die Ordinaten geben die Schwärzungen wieder, die Abszissen die Abstände der aufeinanderfolgenden Schwärzungen auf der Platte von einem gewählten Nullpunkt in mm, wobei je 10 mm Abstand der Skala + 4,1 Å.-E. nach kurzen Wellen zu entsprechen.

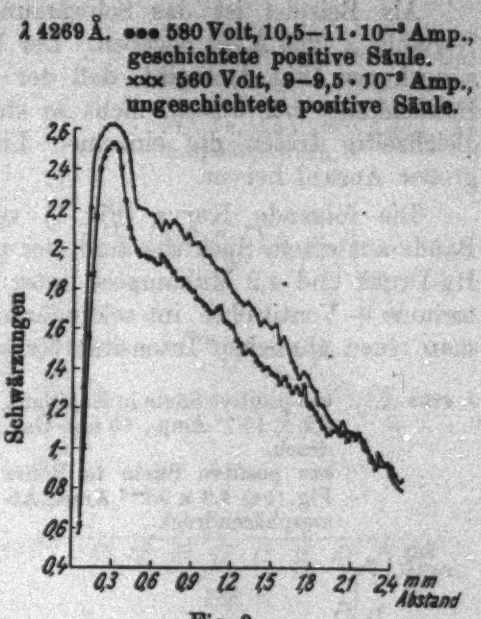


Fig. 3.

Das Bild zeigt, daß die Intensität innerhalb einer Bande steil nach kürzeren Wellen abfällt, aber nur ganz geringe Erhebungen deuten im Verlauf der Kurven Bandenlinien an. Für eine rein okulare Betrachtung des Originalspektrogramms würde man von Banden reden, welche von der hochgeschwärzten Kante in kontinuierlich schnell abnehmender Intensität nach kürzeren Wellen hin verlaufen.

Ein weiteres Spektrogramm, das aus der positiven Säule in der Kapillaren bei 1400 Volt und 7,5 Milliampere Gleichstrom, also hoher Stromdichte, hoher Temperatur (die Röhre wurde während der Aufnahme sehr heiß) und bei einem Stickstoffgasdruck von 30 mm Hg gewonnen war, zeigte ein anderes Bild, bei etwas niedrigerer

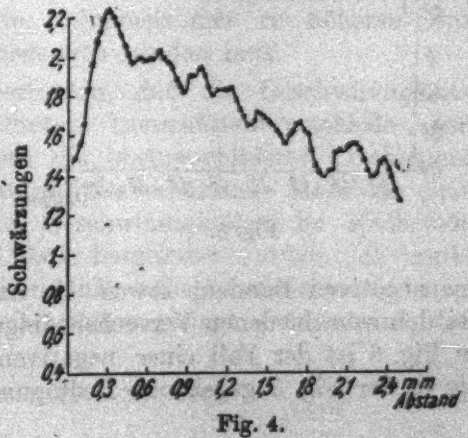


Fig. 4.

Kantenschwärzung war der kontinuierliche Schwärzungsverlauf aufgehoben und von Bandenkopf zu Bandenkopf war der Raum mit Bandenlinien ausgefüllt.

Als Beispiel ist das Schwärzungsbild (Fig. 4) derselben *N*-Bande λ 4269 Å.-E. gegeben. Der Vergleich mit der Schwärzungskurve (Fig. 3) ergibt, daß der Intensitätsabfall von der Bandenkante bei weitem nicht so stark erfolgt wie in Fig. 3, gleichzeitig treten die einzelnen Linien vollständig und in großer Anzahl hervor.

Die folgende Kurve (Fig. 5) zeigt das Bild derselben Bande aus einem Spektrogramm der positiven Säule bei 65 mm Hg-Druck und 4,2 Milliampere unter Zuhilfenahme des Induktoriums + Ventilröhre im sekundären Kreis. Auch hier sieht man einen ähnlichen Intensitätsverlauf wie in Kurve Fig. 4.

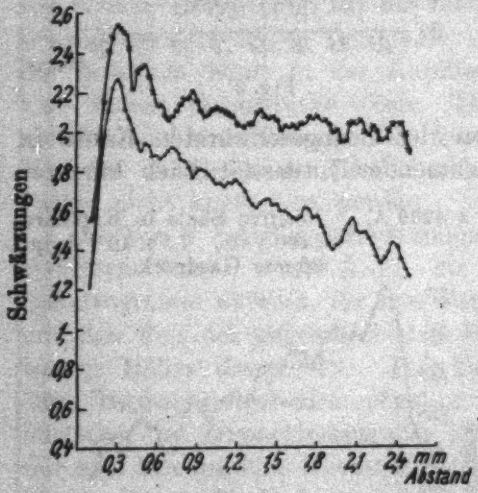


Fig. 5.

Die zu dieser Kurve hinzugezeichnete Kurve (×××) zeigt noch stärker den Intensitätsausgleich der Bandenlinien innerhalb der Bande λ 4269 Å.-E., welche dem Spektrogramm aus der positiven Säule des Stickstoffes von Atmosphärendruck bei 4,2 Milliampere in Röhre (1c) entnommen ist. Die Intensitäten der Bandenkanten zu einer entfernt von ihr liegenden Linie sind nicht sehr verschieden voneinander, der Linienreichtum ist unverkennbar.

Die gleichen Erscheinungen zeigen auch die negativen Banden, soweit sie auf den Spektrogrammen bei den verschiedenen Versuchsbedingungen vorhanden waren. In Fig. 6 ist der Fall einer negativen Bande λ 4236 Å.-E. für die in der Fig. 5 gegebenen Bedingungen.

Eine ähnliche Beobachtung ist schon vor längerer Zeit von J. Stark[1]) für die 2 Fälle mäßige und hohe Temperatur gemacht werden. Stark benutzt ein 10 cm langes, 0,8 cm weites Rohr aus Quarz, das er vermittels einer Heizspirale bis auf Rotglut erhitzen konnte. Auf Grund seiner okularen und spektrographischen Beobachtungen kommt er zu dem Ergebnis, daß bei Erhöhung der mittleren Temperatur des in der positiven Säule leuchtenden Stickstoffes, sei es durch Erhöhung der Stromstärke, sei es durch Erhitzung der Drahtspirale, die Intensitätsunterschiede der Linien innerhalb einer Bande sich ausgleichen.

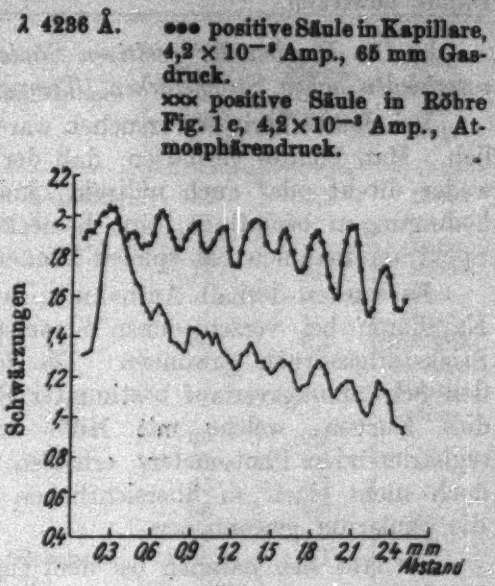


Fig. 6.

Wie schon oben erwähnt worden ist, sind die Strahlungserreger in der positiven Lichtsäule des Glimmstromes bei größerem Röhrenquerschnitt, niedrigem Druck und niedriger Stromstärke langsame Kathodenstrahlen. Ihre Geschwindigkeit nimmt in der positiven Säule zu, wenn bei höheren Drucken zur Aufrechterhaltung des Glimmstromes zu höheren Entladungsspannungen übergegangen werden muß.

Man könnte also vermuten, daß die Geschwindigkeitsänderungen die beobachteten Intensitätsunterschiede veranlassen. Es kann jedoch die obengeschilderte Erscheinung der Verschiedenheit der Intensitätsverhältnisse innerhalb einer Bande nicht aus größeren Geschwindigkeiten der Kathodenstrahlen in der positiven Säule hergeleitet werden. Es ergibt sich nämlich, wie vorgreifend hier schon vermerkt sein mag, und wie an Beispielen weiter unten gezeigt werden wird, daß

1) J. Stark, Phys. Zeitschr. 7. S. 355. 1906.

hohe Geschwindigkeiten der Kathodenstrahlen, wie sie bei Erregung der negativen Glimmschicht vorkommen, gerade das Gegenteil, nämlich einen steilen Intensitätsabfall einer Bande bewirken.

b) *Die Banden der positiven Säule bei gleichem Druck und verschieden hohen Stromstärken (Temperaturen).*

Bei den bisherigen Versuchen waren die Drucke veränderlich. Man könnte vermuten, daß der Druck als solcher entweder direkt oder auch indirekt, indem er die Entladungsbedingungen beeinflußt, eine bemerkenswerte Rolle bei den Spektralaufnahmen hat spielen können.

Es wurden deshalb Aufnahmen der positiven Säule an der Kapillaren bei verschiedenen Stromstärken, jedoch gleichem Stickstoffgasdruck gewonnen. Die folgenden Kurven geben den Schwärzungsverlauf bestimmter Banden wieder. Es sind dies Kurven, welche mit Hilfe des eingangs erwähnten registrierenden Photometers erhalten wurden. Sie gaben jedoch nicht einen so übersichtlichen Schwärzungsverlauf wie die okulariter gewonnenen.

Es läßt sich nämlich bei dem eigenartigen Charakter des Bandenspektrums eine starke Schwärzung besonderer Bandenteile, zumeist der Kanten, nicht vermeiden, wenn der Anfang und das Ende mit in die Betrachtung eingeschlossen werden und außerdem die zu vergleichenden Spektren hinsichtlich der Kanten ungefähr gleich starke Schwärzungen aufweisen sollen. Für diejenigen Schwärzungen, die aus den angeführten Gründen für die Kanten und ihre benachbarten Teile auf den Spektrogrammen zu gewinnen waren, reichte die Empfindlichkeit und der registrierende Bereich des Photometers nicht aus. Die aufgeführten Registrierkurven geben den Schwärzungsverlauf an der Kante zwar nicht gut wieder, jedoch genügen sie, um sich ein Bild über dein Intensitätsverlauf innerhalb einer Bande machen zu können.

Das Übersetzungsverhältnis von einer Bande auf der Originalplatte zu seinem Schwärzungsbild der vorliegenden Kurven beträgt 1 : 7,786.[1])

1) Zeitschr. f. Phys. 8. 4. Heft. S. 257. Übernahme von photometrischen Registrierungen durch das Phys. Institut der Universität Hamburg.

Die Versuchsbedingungen für die Gewinnung der einzelnen Stickstoffspektren, aus denen die nächsten Photogramme (Tafel I) hergestellt sind, waren folgende:

Kurve der Tafel I	Bande λ Å.-E.	Teil des Glimmstromes	Stickstoffgasdruck mm Hg	Stromstärke 10^{-3} Amp.	Spannung in Volt
I	4269	Pos. Säule in Kapillare (Röhre 2)	12	0,6	2900 Gleichstrom
II	4269	„	12	4,2	1600 Gleichstrom
III	4269	„	65	0,1	Indraktorium-Ventilröhre
IV	4269	„	65	0,6	„
V	4269	„	65	4,2	„
VI	4490	„	65	0,1	„
VII	4490	„	65	0,6	„
VIII	4490	„	65	4,2	„
IX	4201	Pos. Säule zw. Nickelspitz. (Röhre 1c)	Atmph.	1	„
X	4201	„	„	4,2	„

Die Kurven verlaufen von rechts nach links zu kürzeren Wellenlängen.

Aus den mitgeteilten Kurven (vgl. Tafel I) ist zu ersehen, daß bei gleichbleibendem Druck in der positiven Säule die Intensität innerhalb einer positiven Bande bei hoher Stromdichte nach kürzeren Wellen weniger stark abfällt als bei niedriger Stromdichte, d. h. die positiven Banden nehmen mit wachsender Stromdichte in der positiven Säule an Linienzahl zu, bei hoher Stromdichte (hoher Temperatur) gleichen sich die Intensitätsunterschiede dieser Linien stark aus.

Die Kurven I und III niedriger Stromstärke bei verschiedenen Drucken zeigen ungefähr denselben Verlauf der starken Intensitätsabnahmen, wie sie schon aus der Schwärzungskurve (Fig. 3) ersichtlich war und S. 301 erläutert worden ist.

Bei einem Vergleich der Kurvenbilder II und V, wie auch I und IV, bei deren Aufnahmen gleiche Strombedingungen, jedoch verschiedene Drucke in der positiven Säule geherrscht hatten, fällt auf, daß der Intensitätsabfall in V bzw. IV viel

weniger stark ist als in II bzw. I. Dies ist wahrscheinlich auch durch Temperatur zu erklären. Bei gleicher Stromstärke in demselben Röhrenquerschnitt steigt nämlich bei Zunahme des Druckes die Röhrenspannung, d. h. die spez. elektrische Leistung (Amp. × Volt × cm^{-3}) und damit natürlich die Temperatur. Es ist demnach ein Einfluß des Druckes wohl vorhanden, aber dieser reicht nicht aus zur Erklärung des intensitätsausgleichenden Effekts. Dieser ist vielmehr sicherlich der Temperaturerhöhung zuzuschreiben.

c) *Die Banden der positiven Säule bei gleichem Druck und gleicher Stromstärke, dagegen verschieden hohen Temperaturen.*

Ob tatsächlich ein Einfluß der Temperatur auf die Bandenemission des leuchtenden Stickstoffs in der positiven Säule vorliege, konnte am besten und sichersten entschieden werden durch Beobachtungen an der positiven Säule, deren Temperatur durch Rohrerhitzung von außen her verändert wurde. Die Versuchsanordnung ist auf S. 296 dargestellt.

Hinsichtlich dieser Temperaturaufnahmen wurde darauf geachtet, daß der Druck und die Stromstärke gleich groß blieben; für jenen war die Größe des Kathodendunkelraumes maßgebend und seine Nachkontrolle an einem Hg-Manometer; zur Festlegung der Stromstärke benutzte ich ein Milliamperemeter mit einer Empfindlichkeit von $7 \cdot 10^{-6}$ Ampere pro Skt.

Die Kontrolle der Stromstärke mußte genau erfolgen; denn bei fast allen Beobachtungen an Stickstoff zeigte es sich, daß oft schon eine geringe Erhöhung der Stromdichte (Bruchteile eines Milliamp.) genügten, um eine Änderung der Banden hinsichtlich Linienzahl und Intensitätsverteilung hervorzurufen. — Die Stromdichte erhöhte sich mit steigender Temperatur und mußte für jeden Fall neu einreguliert werden. Dies Wachsen der Stromstärke hätte seine Erklärung finden können in einer Abgabe von Elektrizität aus dem glühenden Quarz oberhalb 450°, in ihrer Beschleunigung im vorhandenen Feld und der dadurch bedingten Stoßionisation, wenn nicht schon unterhalb der Glühtemperatur sich eine Stromsteigerung mit der Zunahme der Temperatur gezeigt hätte; es ist deshalb wahrscheinlich, daß eine zunehmende Dissoziation und der damit verbundenen Bildung neuer Elektrizitätserreger (Atomionen-Elektronen) bei wachsender Temperatur in der positiven Säule, die wenn auch geringe Stromerhöhung (2—4 Skt.) bedingte.

Die Belichtungszeit betrug bei allen Aufnahmen 30 Min.; während dieser Zeit konnte die Temperatur konstant gehalten werden.

Die Stromstärke betrug in allen Fällen $1{,}86 \cdot 10^{-4}$ Amp., der Gasdruck etwa 0,5 mm, die Spannung etwa 900 Volt.

Ich mußte bei dieser Röhre mit der Stromstärke so niedrig bleiben, um bei Zimmertemperatur ein Bandenspektrum zu erhalten, welches bei ungefähr gleicher Kantenschwärzung entsprechender Banden noch keine ausgeprägte Linienstruktur zeigte (vgl. Fig. 3, S. 301).

In Taf. I Sp. sind gleiche Teile des Bandenspektrums aus Spektrogrammen derselben photographischen Platte gegeben, die unter den vorgeschilderten Bedingungen 1 bei 20°, 2 bei 280°, 3 bei 510°, 4 bei 770° C erhalten wurden. In Wirklichkeit werden die Temperaturen im Innern der Entladungsröhre höher als die vom Thermoelement angezeigten und hier angegebenen gewesen sein; ich schätze bei 2—4 etwa 50°, weil das Thermoelement nicht innerhalb, sondern außen auf der Heizspirale (vgl. Fig. 2 auf S. 296) auflag, also das Thermoelement nicht in gleicher Weise wie die Entladungsröhre von allen Seiten erhitzt wurde. Im übrigen war die Temperatur in der ganzen Ausdehnung der die Heizspirale umschließenden Teile der Röhre ziemlich gleichmäßig; zwischen Mitte und Ansatzrohr zeigte sich ein geringer Unterschied von etwa 20—30° C. (Vgl. Anmerk. 1 und Taf. I A u. B.)

---

1) *Anmerkung bei der ersten Korrektur*: Leider geben die reproduzierten Aufnahmen der Tafel I Sp. die Einzelheiten in der Bandenstruktur nicht in gleicher Weise wieder wie die Originalaufnahmen, auf denen z. B. in Spektrum 1 von Bandenkante zu Bandenkante Linienstruktur nicht sichtbar oder nur äußerst gering wie in Fig. 3 S. 301 angedeutet ist, dagegen im Spektrum 4 die Räume zwischen den Bandenköpfen mit Linien ausgefüllt sind. — Zur besseren Übersicht sind noch zwei Kurven Taf. I A und B der Bande λ 4059 Å.-E. aus den roproduzierten Spektrogrammen der Taf. I Sp. 1 (Temperatur der Entl.-Röhre 20° C) und 4 (Temperatur der Röhre 770° C) beigegeben worden. Die Schwärzung der Bandenkante λ 4059 bei 20° C ist größer als die bei 770° C. — Die Kurven entstammen einem im hiesigen Institut von Herrn Assistenten Dr. Weber aufgebauten, registrierenden Mikrophotometer nach dem Prinzip von W. J. H. Moll (Proceedings Phys. Soc. vol. XXXIII part. 4 p. 207. 1921). Das Übersetzungsverhältnis beträgt 1:10. An anderer Stelle wird noch Näheres über dieses Photometer mitgeteilt werden.

Aus den mitgeteilten Spektrogrammen ist ersichtlich, *daß mit zunehmender absoluten Temperatur des leuchtenden Stickstoffs in der positiven Säule die Kontinuität an den Bandenkanten — vgl. S. 301, Fig. 3 — aufgehoben wird und Bandenlinien hervortreten, welche, bei steigender Temperatur an Zahl zunehmend, sich von Bandenkante zu Bandenkante nach kürzeren Wellen erstrecken. Dabei gleichen sich die Intensitätsunterschiede der Linien innerhalb einer Bande aus.*

In gleicher Weise finden sich, wie oben eingehend erörtert ist, die Veränderungen im Bandenspektrum des Stickstoffs, wenn bei *gleicher Stromdichte der Druck*, oder *bei gleichem Druck die Stromstärke* erhöht wird.

Zum Vergleich mit den Temperaturspektren 1, 2, 3, 4 ist ein Spektrogramm 5 der Taf. I beigefügt, welches der positiven Säule bei Atmosphärendruck und einer Stromstärke von 1 Milliamp. entstammt. Die Ähnlichkeit der Bandenstruktur dieses Spektrums mit dem bei 770° ist unverkennbar. Nur ist hier die Linienzahl im Bandenbereich nicht so hoch wie dort und der Intensitätsabfall der Bandenlinien von der Kante geringer. Dieser Unterschied liegt wohl in der höheren Temperatur begründet, die in der Leuchtbahn der positiven Säule bei den obigen Bedingungen geherrscht hat.[1]) Aus dem Vorhergehenden geht also hervor, daß weder der Druck noch die Geschwindigkeit der Strahlungserreger (der Kathodenstrahlen) in der positiven Säule den Linienreichtum und den Intensitätsausgleich der Linien innerhalb einer Bande verursachen, vielmehr aus der Steigerung der Temperatur jene Erscheinungen zu folgern sind.

Sonstige Strukturänderungen der Banden (z. B. Auftreten und Verschwinden besonders der wenig intensiveren Banden-

1) *Anmerkung*: Hier sei kurz mitgeteilt, daß Aufnahmen von Spektren gewonnen wurden, welche ein grundverschiedenes Aussehen gegenüber den sonstigen Stickstoffspektren besitzen: In vollständig hochgeschwärztem, kontinuierlichem Grund, der sich über das ganze Spektrogramm erstreckt, liegen die Bandenkanten und treten einzelne Linien hervor. An mehreren Stellen befinden sich Häufungen von Schwärzungen, die nach beiden Seiten gleichmäßig verlaufen, wie es sich bei der Verbreitung von Linien durch große Dampf- und Stromdichte zeigt. Der kontinuierliche Grund mit den Schwärzungshäufungen und die Linien verschwinden vollständig, sobald bei gleichen Druckbedingungen die Stromstärke oder die Temperatur nur wenig erhöht wird.

linien in dem ein oder anderen Fall der verschiedenen Versuchsbedingungen beim leuchtenden Stickstoff) sind wohl vorhanden, jedoch sind Feststellungen von *Einzelheiten* derartiger Veränderungen einerseits wegen der Unschärfe der Linien im Spektralgebiet unterhalb λ 3900 Å.-E., andererseits wegen der geringen Dispersion in dem anderen, dieser Arbeit zugrundegelegten Spektralbezirk nicht möglich. Die Arbeit soll in diesem Sinne, sobald mir die nötigen Mittel zur Verfügung stehen, fortgesetzt werden, ebenso wie die Bandenänderung durch Temperatur mittels Erwärmung der Entladungsröhre von außen.]

c) *Intensitätsvergleich zwischen den Banden in der positiven Säule und in den Kanalstrahlen.*

Die Möglichkeit, eine gegenseitige Stoßwirkung zwischen den Gasmolekülen beim Leuchtvorgang, wie sie infolge der durch Erhöhung der Temperatur gesteigerten mittleren Geschwindigkeiten der Moleküle in der positiven Säule auftreten mag, zu zeigen, bieten die Kanalstrahlen. Kanalstrahlen regen, wenn ihre Geschwindigkeiten bzw. ihre kinetische Energie einen bestimmten Wert erreicht haben, durch den Stoß auf ruhende Gasmoleküle diese zur Lichtemission[1]) an. Falls die Vermutung richtig ist, daß der Stoß von Molekülen bzw. Atomen bei dem Vorgang der Bandenemission des Stickstoffs von Einfluß ist, so müßte sich eine Ähnlichkeit in der Intensitätsverteilung zwischen einer aus der hochtemperierten positiven Säule emittierten Bande und derselben Bande aus den Kanalstrahlen ergeben. In der Tat ist dies der Fall, wie es die folgenden Schwärzungskurven der Bande λ 4269 Å.-E. zeigen.

Kurvenbild (×××) Fig. 7 ist das schon erwähnte auf S. 801 (Fig. 4) gegebene aus den Versuchsbedingungen: Positive Säule in Kapillare bei 80 mm Druck, 1400 Volt, 7,5 Milliamp. Gleichstrom.

Fig. 7 gibt das für 580—600 Volt und 8,25—9 Milliamp. gewonnene Kanalstrahlenbild (···) der gleichen Bande λ 4269 Å.-E.

Es sei bemerkt, daß bei der Höhe dieser Entladungsspannung (langsame Kanalstrahlen) das Kanalstrahlenbündel soweit unterhalb der Kathode reichte, daß sein Saum gerade den Querschnitt des unteren Ansatzes der Stromröhre (Fig. 1a)

1) J. Stark, Jahrb. d. Radioakt. **13**. S. 395. 1916; J. Stark, Die Träger der Spektren der chemischen Elemente a. a. O.

füllte. Störend wirken in den Kanalstrahlenbildern der Banden das Auftreten von Stickstofflinien, doch ändern sie in keiner Weise etwas an der Gesamterscheinung, ebenso wie die Schärfe der einzelnen Bandenlinien, die im Kanalstrahlenspektrum größer war als in den Banden der positiven Säule bei hoher Stromstärke in der engen Röhre, eine Beobachtung, die schon Stark[1]) gemacht hat.

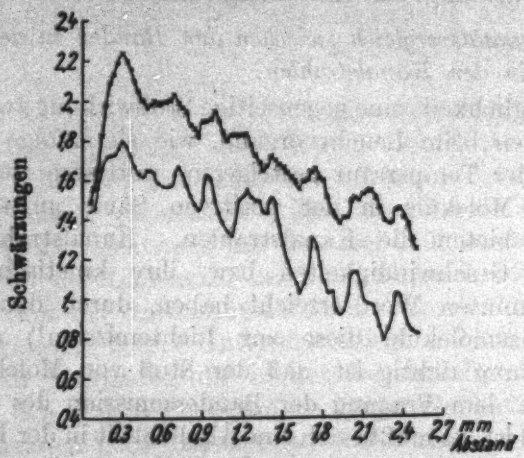


Fig. 7.

Es läßt sich auf Grund dieser Kurvenbilder leicht ersehen, daß die Abnahme der Intensität innerhalb der Bande sowohl in der Aufnahme der positiven Säule (Fig. 7) (×××) wie auch in der der Kanalstrahlen (···) in ganz ähnlicher Weise verläuft. Das gleiche läßt sich auch in Fig. 9 (···) beim Vergleich mit Fig. 4 und 5 (···) (S. 301, 302) verfolgen. Die Schwärzungskurve (Fig. 9) ist der Bande λ 4269 Å.-E. aus dem Kanalstrahlenspektrum bei 6200 Volt und 6—6,4 Milliamp. entnommen.

Hiernach ist zu erkennen, daß der Stoß der Kanalstrahlenteilchen auf die Träger von Bandenspektren innerhalb der Kanalstrahlen in bezug auf die Intensitätsverteilung in einer Bande ebenso wirkt wie die Temperaturerhöhung in der positiven Säule und zwar derart, daß die Intensitäten der Linien innerhalb einer Bande sich ausgleichen und die Bande an Linien reicher erscheint.

1) J. Stark, Phys. Zeitschr. 7. S. 355. 1906.

d) *Intensitätsvergleich zwischen den Banden in den Kanalstrahlen und in der negativen Glimmschicht.*

Bietet sich in der positiven Säule eines Glimmstromes die Möglichkeit, Leuchtvorgänge zu beobachten, die durch langsame Kathodenstrahlen hervorgerufen werden, so haben wir in der negativen Glimmschicht eine Lichtemission vor uns, als deren Erreger Kathodenstrahlen von mäßiger bis höchster Geschwindigkeit je nach der Größe des gewählten Kathodenfalles gelten.

Die Einrichtung der in verschieden großen Abständen von der Kathode angebrachten Ansätze (Fig. 1a) ermöglichten es, Spektren der negativen Glimmschicht bei verschieden großem Kathodenfall zu gewinnen. Die Spektren konnten nun unter sich und mit denen aus den Kanalstrahlen verglichen werden.

In Fig. 8 sind für die Fälle der Kanalstrahlen (···) und negativen Glimmschicht (×××) Schwärzungskurven zusammen aufgetragen für die positive Bande

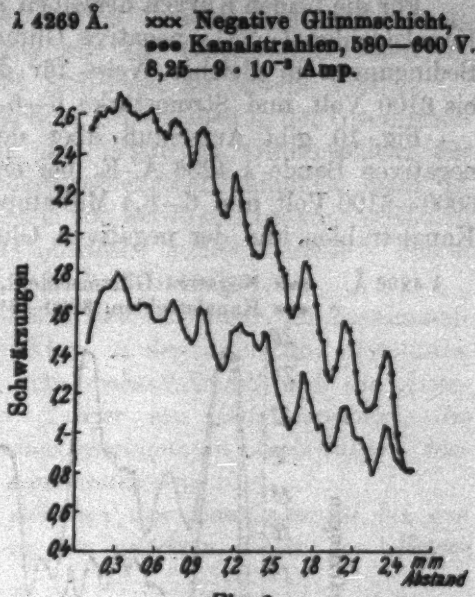


Fig. 8.

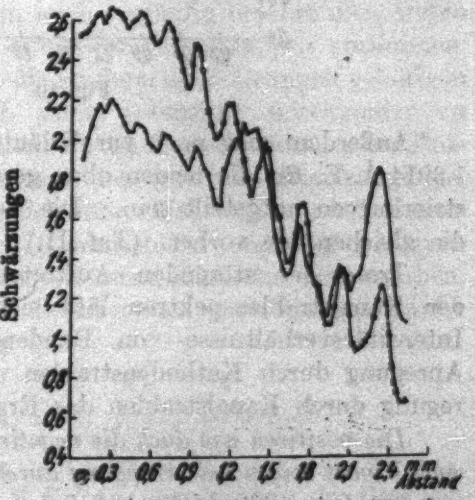


Fig. 9.

λ 4269 Å.-E. Die Versuchsbedingungen waren für beide Fälle 580—600 Volt und 8,25—9 Milliamp. Gleichstrom.

Für die beiden Kurven derselben Bande λ 4269 Å.-E. (Fig. 9) Kanalstrahlen (····), negative Glimmschicht (×××) waren die Bedingungen in gleicher Weise für die Röhrenspannung 6000 bis 6100 Volt und Stromstärke 6—6,4 Milliamp. Gleichstrom.

Fig. 10 gibt Aufschluß über den Intensitätsverlauf der negativen Bande λ 4236 Å.-E. bei einer Röhrenspannung von 6000—6100 Volt und 6—6,4 Milliamp. für die beiden Fälle der Kanalstrahlen und der negativen Glimmschicht.

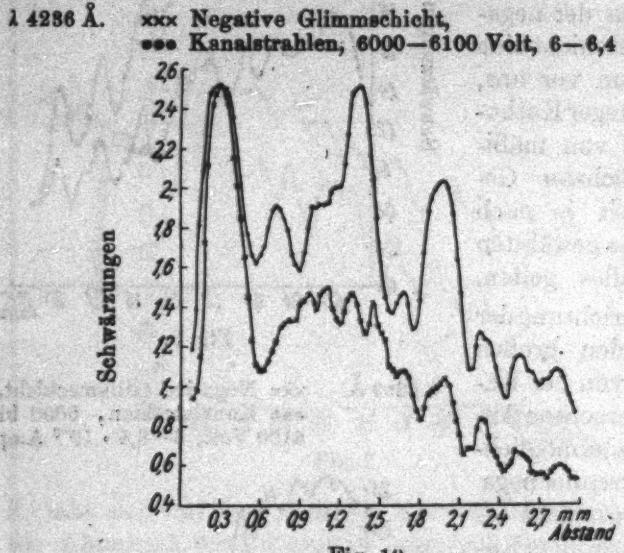


Fig. 10.

Außerdem mag noch zur Erläuterung die negative Bande λ 3914 Å.-E. für die beiden oben geschilderten Fälle aus Registrierkurven mitgeteilt sein. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie vorher. (Taf. II.)

Trotz des störenden Auftretens von Linien innerhalb der Kanalstrahlenspektren läßt sich bei dem Vergleich der Intensitätsverhältnisse von Bandenlinien für den Fall der Anregung durch Kathodenstrahlen und für den Fall der Anregung durch Kanalstrahlen das Ergebnis feststellen:

Die positiven wie auch die negativen Stickstoffbanden in Blau und Violett zeigen bei Anregung durch Kanalstrahlen einen langsameren Intensitätsabfall als bei Anregung mit Kathodenstrahlen.

Ob zwischen der Intensitätsverteilung innerhalb einer Bande bei Anregung durch Kanalstrahlen verschieden hoher Geschwindigkeiten ein Unterschied besteht, konnte innerhalb des Spannungsbereiches, der mir aus Gleichstromquellen zur Verfügung stand, nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Ebenfalls ist ein auffallender Unterschied in der Intensitätsverteilung der Banden in der negativen Glimmschicht für verschieden große Kathodenstrahlengeschwindigkeit nicht zu bemerken. Es liegen Anzeichen vor, als ob hier bei zunehmendem Kathodenfall die Intensitätabnahme steiler verliefe. Dieses war aber auch nicht mit Sicherheit festzulegen.

Die vorstehenden gesamten Beobachtungen im Zusammenhang mit den vorausgeschickten, in der Einleitung erwähnten Anschauungen machen es sehr *wahrscheinlich, daß die Atomschwingungen mehratomiger Träger von Bandenspektren, die diese emittierenden Elektronenschwingungen beeinflußen, insbesondere der Grund ihres Linienreichtums sind.*

e) *Intensitätsvergleich zwischen den Bandenkanten bei den verschiedenen Anregungen in den einzelnen Teilen des Glimmstromes.*

Nach Deslandres[1]) lassen sich bestimmte Bandenkanten innerhalb der 1. und 2. positiven und der negativen Gruppe nach besonderen, nach ihm aufgestellten Regeln in Untergruppen zusammenfassen. In der zweiten positiven Gruppe, auf deren Untersuchung ich mich vorläufig beschränkte, treten nach Deslandres je 5 Banden zu Untergruppen zusammen.

Es lag natürlich nahe, die zu derartigen Gruppen gehörigen Bandenkanten hinsichtlich ihrer Intensität miteinander zu vergleichen und festzustellen, ob nach den veränderten Entladungsbedingungen und je nach den verschiedenen Anregungsbedingungen, wie sie bezüglich ihrer Lichtemission bei Kanalstrahlen, in der negativen Glimmschicht und der positiven Säule gegeben sind, besondere Gesetzmäßigkeiten sich ergaben.

Für diesen Zweck sind die höchsten Schwärzungen zweier Bandenkanten der Gruppe

I	II	III	IV	V
λ 4344,	4269,	4201,	4141,	4094 Å.-E.

1) C. R. S. 138, 317—324. 1904. Weitere Literatur bei Kayser, Handb. Bd. V. S. 831 und H. M. Konen, Das Leuchten der Gase und Dämpfe. Verl. Friedr. Vieweg. 1913.

und zwar die der Bandenkanten I und IV, die in genügend starken normalen Schwärzungen S_1 und S_2 aus allen Spektrogrammen vertreten waren, ausgemessen worden.

Zur Bestimmung des Intensitätsverhältnisses der beiden betrachteten Bandenkanten unter Zuhilfenahme der Schwärzungen wurde die Starksche Formel[1]) der Spektralphotometrie zugrunde gelegt, welche bei gleicher Belichtungsdauer für das Intensitätsverhältnis I_1/I_2 von nahezu gleicher Wellenlänge in erster Annäherung lautet:

$$\frac{I_1}{I_2} = 1 + \frac{S_1 - S_2}{m} .$$

Diese Formel gilt für Schwärzungsdifferenzen kleiner als 1, worin m eine für die Platte charakteristische Konstante ist (bei Agfa-Platten und Hauff-Platten ist diese Konstante von 0,55 wenig verschieden). Die Schwärzungsdifferenz $S_1 - S_2$ ist somit ein Maß für die Abweichung eines Intensitätsverhältnisses von dem Werte 1. Sie wurde zum Vergleich des Intensitätsverhältnisses der oben erwähnten Stickstoffbanden aus verschiedenen Versuchsbedingungen gewählt:

Versuchsbedingungen	Schwärzungen der Bandenkanten λ 4344 Å. S_1	λ 4141 Å. S_2	Schwärzungsdifferenz $S_1 - S_2$
1. Ungeschichtete pos. Säule, 580 Volt, 10,5 – 11·10⁻³ Amp. (Röhre, Fig. 1a)	1,77	1,49	+ 0,28
2. Geschichtete pos. Säule, 560 Volt, 9 – 9,5·10⁻³ Amp. (Röhre, Fig. 1a)	1,72	1,11	+ 0,61
3. Negat. Glimmschicht, 580—600 Volt, 8,25 – 9·10⁻³ Amp. (Röhre, Fig. 1a)	1,57	1,12	+ 0,45
4. Negative Glimmschicht, 6000—6100 Volt, 6 – 6,4·10⁻³ Amp. (Röhre, Fig. 1a)	1,22	0,73	+ 0,49
5. Positive Säule in Kapillare, 1400 Volt 7,5·10⁻³ Amp., Gleichstrom, 30 mm Gasdruck	1,89	2,09	– 0,20
6. Positive Säule in Kapillare, Gasdruck 65 mm, 4,2·10⁻³ Amp., Induktor + Ventilröhre	1,92	1,97	– 0,05
7. Kanalstrahlen, 580—600 Volt, 8,25 – – 9·10⁻³ Amp. (Röhre, Fig. 1a)	1,02	1,14	– 0,12
8. Kanalstrahlen, 6000—6100 Volt, 6 – – 6,4·10⁻³ Amp. (Röhre, Fig. 1a)	1,53	1,39	+ 0,14

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 35. S. 461. 1911.

Aus den Zeilen 1, 2, 3, 4 ist folgendes zu entnehmen:

1. Bei niedriger Temperatur in der positiven Säule und in der negativen Glimmschicht ist das Intensitätsverhältnis I_1/I_2 erheblich größer als 1.

Aus den Zeilen 5, 6, 7, 8 ist zu folgern:

2. In der positiven Säule bei hoher Temperatur (großer Stromdichte) und in den Kanalstrahlen ist das Intensitätsverhältnis I_1/I_2 erheblich kleiner, unter Umständen sogar kleiner als 1.

Das allgemeine Ergebnis, welches sich auch in den Bandengruppen in Blau zeigt, kann dahin formuliert werden, daß innerhalb einer positiven Bandengruppe die Intensitätsverteilung der Kanten im Spektrum der positiven Säule bei hoher Temperatur sich in ganz ähnlicher Weise ergibt, wie im Spektrum der Kanalstrahlen.

Die Verschiedenheit aber auch Ähnlichkeit der Bandenspektren in den einzelnen Teilen des Glimmstromes unter verschiedenen Anregungsbedingungen machen es notwendig, bei der Beurteilung der Bandenspektren, die von Orten verwickelterer Verhältnisse, z. B. der Kanalstrahlen im elektrischen Felde hinter der Kathode (Starkeffekt) emittiert werden, vorsichtig zu Werke zu gehen. Im Falle des elektrischen Feldes treten nämlich sekundäre Einflüsse auf (Beschleunigung bzw. Verzögerung der Kanalstrahlen je nach Richtung des Feldes, Auftreten von Kathodenstrahlen verschiedener Geschwindigkeiten), die einen elektrischen Effekt auf das Bandenspektrum vortäuschen können.

Kurz mag noch mitgeteilt werden, daß auch einige Spektrogramme der im roten und gelben Gebiete liegenden Stickstoffbanden gewonnen wurden. Es scheinen bei verschiedenen Anregungsbedingungen und Temperaturbedingungen in der Intensitätsverteilung innerhalb der Banden, sowie innerhalb ganzer Bandengruppen Verschiedenheiten aufzutreten, doch genügte das vorhandene Material wegen der geringen Dispersion bei diesem Spektrographen in dem Gebiete bei: 6800 – 110 Å.-E. auf 1 mm, bei 5880 – 61 Å.-E. auf 1 mm zur endgültigen Deutung und Klarstellung der vorhandenen Verschiedenheiten nicht. Auch konnte das notwendige, gut rot empfindliche Plattenmaterial nicht beschafft werden. Die Untersuchungen denke ich demnächst fortzusetzen.

Ergebnisse.

1. Der Intensitätsabfall in einer positiven und ei negativen Stickstoffbande nimmt bei Anregung durch langsamen Kathodenstrahlen der positiven Säule des Glim stromes mit steigender Temperatur ab, mag bei konstant Gasdruck die Stromstärke steigen oder bei konstanter Str stärke unter Abnahme des Stromquerschnittes der Gasdr zunehmen oder auch bei konstantem Gasdruck und konstan Stromstärke die Temperatur der positiven Säule durch Wär zufuhr von außen erhöht werden.

2. Der Intensitätsabfall längs der aufeinander folgend Linien in einer positiven und einer negativen Stickstoffba ist bei demselben Gasdruck in der Emission durch die Kan strahlen langsamer als in der Emission durch die Kathod strahlen der negativen Glimmschicht; er stimmt angenäh mit demjenigen für die positive Säule bei großer Stromdic überein.

3. Das Verhältnis der Intensitäten der Bandenkante und der Bandenkante IV in einer positiven Bandengrup ist in der Emission durch die Kathodenstrahlen der positiv Säule und der negativen Glimmschicht bei mäßiger Temperat erheblich größer als bei Anregung durch die Kanalstrahl und durch die positive Säule bei hoher Temperatur.

4. Hohe Temperatur in der positiven Säule und Anregu der Bandenemission durch den Stoß von Kanalstrahlen stimm also in ihrer Wirkung dahin überein, daß sie die Intensit der höheren Linienglieder einer Bande und der höheren Bande kanten einer Gruppe im Verhältnis zu den anfänglichen Gliede (Kanten) verstärken. Die Übereinstimmung scheint da ihren Grund zu haben, daß die hohe Temperatur und der St von Kanalstrahlen die Schwingungen der Atome in den zw atomigen molekularen Trägern der Stickstoffbanden verstärke

An dieser Stelle möchte ich noch dem Kaiser Wilhel Institut in Berlin für die Überlassung von Mitteln zur Anschaffu des Flintglasprismas und der Helmholz-Gesellschaft für d zur Verfügung gestellten Mittel zur Materialbeschaffung mein besten Dank aussprechen.

Aachen, Phys. Institut der Techn. Hochschule, 1922.

(Eingegangen 11. November 1922.)

2. *Über den elektrischen Funken. I. Teil: Funkenverzögerung;* von *P. O. Pedersen.*

(Hierzu Tafel III und IV.)

Inhaltsverzeichnis: 1. Einleitung. — 2. Die Meßmethode. — 3. Vorversuche. — 4. Die Funkenverzögerung bei „reiner" oder „aktiver" Kathode. Die Minimalverzögerung. — 5. Die Abhängigkeit der Minimalverzögerung vom Luftdruck. (Die Verzögerung bei anderen Luftarten.) — 6. Die Funkenverzögerung bei unreinen Elektroden. — 7. Die Reinheit oder Aktivität der Elektroden. — 8. Die durch die Funken selbst verursachten Änderungen der Elektrodenoberflächen. Der Hertz-Effekt. — 9. Die Funkenverzögerung bei spitzen Elektroden.

1. Einleitung.[1])

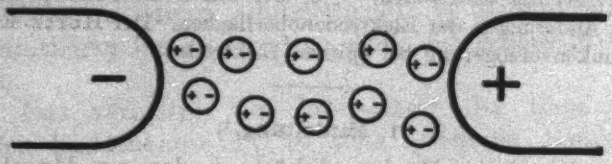
Der elektrische Funken gehört zu den am längsten bekannten und am meisten untersuchten elektrischen Erscheinungen. Schon Otto v. Guericke beobachtete um 1663 elektrische Funken bei seinen Versuchen mit Schwefelkugelelektrisiermaschinen. Benjamin Franklin wies 1749 nach, daß der Blitz ein elektrischer Funke sei und vermehrte dadurch das Interesse für das Studium des Funkenphänomens ganz bedeutend. Im Jahre 1777 beobachtete Chr. Lichtenberg die mit dem Funken nahe verwandten Entladungen, die später nach ihm genannt wurden. Henry Cavendish[2]) machte sich um 1771 folgendes Bild von der Entstehung des elektrischen Funkens: „Die Elektrizität (das elektrische Fluidum) fließt von Anfang an in einem ganz schwachen Strome von einer Elektrode zur anderen und ladet dabei die Luftteilchen. Infolgedessen stoßen sich diese gegenseitig ab, dadurch wird die Luftdichte geringer und die Elektrizitätsströmung stärker.

1) Eine ganz kurze vorläufige Mitteilung über diese Untersuchung findet sich in Fysisk Tidsskrift. 19. Jg. S. 52—54. Nov. 1920; eine ausführliche in Det Kgl. Danske Vid. Sels. Math.-fys. Medd. IV. Nr. 10. Kopenhagen 1922. Beide in dänischer Sprache.

2) I. C. Maxwell, The Electrical Researches of Henry Cavendish S. besonders Art. Nr. 135—139 und 212 (Cambridge 1879).

Diese bewirkt wiederum ein stärkeres Aufladen der Luftteilchen mit entsprechend stärkerer gegenseitiger Abstoßung und verminderter Dichte. Dieser Prozeß setzt sich so lange fort, bis sich ein Vakuum ausgebildet hat, in dem dann der Funke überspringt."

Auch Faraday[1]) hat sich eingehend mit dem Funkenphänomen beschäftigt und einen wertvollen Beitrag zu seiner Erforschung geliefert. Interessant ist unter anderem Faradays Ansicht über die Funkenentstehung. Er stellte sich vor, daß vor der Entladung eine Verschiebung in den Luftteilchen stattfindet und wenn diese einen bestimmten Wert erreicht hat, die Entladungen von Molekül zu Molekül einsetzen, wie es in Fig. 1 angedeutet ist.



Faradays Anschauung über Funkenbildung.
Fig. 1.

Es würde uns übrigens zu weit führen, auch nur die bedeutendsten Funkenuntersuchungen zu erwähnen, die seit Faraday ausgeführt worden sind.[2]) Viele von diesen Untersuchungen stellen es sich zur Aufgabe, die Abhängigkeit der Funkenspannung V von der Funkenlänge l, von der Luftart, von ihrem Drucke p, ihrer Temperatur, Feuchtigkeit und Ionisierungszustand, von der Elektrodenform und von noch vielen anderen Umständen zu bestimmen. Unter Funkenspannung versteht man den kleinsten Spannungsunterschied zwischen den Elektroden, bei dem der Funke unter den gegebenen Verhältnissen entsteht, wenn die Spannung genügend lange anhält. Von den hierher gehörenden Arbeiten sei nur

1) M. Faraday, Experimental Researches in Electricity. 1 Nr. 1406. 1839.

2) Ausführliche Literaturangaben finden sich bei J. J. Thomson, Conduction of Electricity in Gases (Cambridge 1903); J. Stark, Die Elektrizität in Gasen (Leipzig 1902); J. S. Townsend, Electricity in Gases (Oxford 1915); W. Kaufmann, Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik IV (10. Auflage Braunschweig 1914).

F. Paschens[1]) Untersuchung genannt, der zeigte, daß die Funkenspannung für eine gegebene Luftart nur eine Funktion des Produktes aus Funkenlänge und Luftdruck ist, also $V = f(lp)$.

Im Jahre 1887 beobachtete H. Hertz[2]), daß die Funkenentladung leichter zustande kam, wenn die Elektroden und der Funkenraum mit ultraviolettem Lichte bestrahlt wurden; besonders wirksam war eine Bestrahlung der Kathode. E. Wiedemann und H. Ebert[3]) wiesen nach, daß diese allein von Einfluß ist. G. Jaumann[4]) meinte aus seinen Versuchen schließen zu müssen, daß die Funkenbildung nicht allein von der Gegenwart eines gewissen Spannungsunterschiedes V zwischen den Elektroden abhängig ist, sondern auch von der Geschwindigkeit dV/dt mit der dieser Spannungsunterschied wechselt. Eine ähnliche Auffassung äußerte R. Swyngedauw.[5]) E. Warburg[6]) wies später nach, daß die Wirkung des ultravioletten Lichtes nicht darauf beruht, daß die Funkenspannung herunter geht, sondern darauf, daß die Funkenverzögerung, d. i. die Zeit, welche vergeht zwischen dem Einsetzen der Spannung und der Funkenbildung, verkleinert oder ganz aufgehoben wird. Zugleich wies Warburg nach, daß es in jedem einzelnen Falle eine bestimmte konstante Funkenspannung gibt. Es hat sich später gezeigt, daß die Wirkung des ultravioletten Lichtes auf dem photoelektrischen Effekt beruht, d. h. auf der Auslösung von Elektronen an der Kathode. In Übereinstimmung damit zeigt die Ionisierung mit Hilfe von Röntgenstrahlen und α-, β- und γ-Strahlen eine ganz analoge Wirkung.

Die erste und bisher einzige wirklich durchgearbeitete Theorie der Funkenbildung stützt sich auf die Elektronen-

---

1) F. Paschen, Wied. Ann. **37**. S. 69—96. 1889.

2) H. Hertz, Wied. Ann. **31**. S. 983—1000. 1887.

3) E. Wiedemann u. H. Ebert, Wied. Ann. **33**. S. 241—264. 1888.

4) G. Jaumann, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. Wien 97. Abt. IIa. S. 765—805. 1888. Wied. Ann. **55**. S. 656—683. 1895.

5) E. Bichat u. R. Swyngedauw, Rapports presentés au congrès international de physique III. S. 164—182. Paris 1900.

6) E. Warburg, a) Sitzungsber. d. k. pr. Akad. d. Wiss. zu Berlin. S. 223—236. 1896 (I); b) S. 128—136. 1897 (I); Wied. Ann. **59**. S. 1—16. 1896; d) **62**. S. 385—395. 1897; e) Verh. Deutsch. Phys. Ges. **2**. S. 212 bis 217. 1900.

theorie und ist in der Hauptsache von J. Stark, J. J. Thomson und besonders von J. S. Townsend ausgearbeitet worden. Nach ihr entsteht der Funke infolge einer Stoßionisation im Funkenraum, die zustande kommt, wenn die Feldintensität so groß wird, daß nicht allein die Elektronen, sondern auch die durch Stoßionisation im Funkenraum entstandenen positiven Ionen in genügendem Grade ionisierend wirken. Townsends Theorie gibt eine natürliche Erklärung des Gesetzes von Paschen und scheint auch in zwangloser Weise die vorerwähnte von verschiedenen Forschern gemachte Beobachtung zu erklären, daß freie Ionen im Funkenraum die Funkenverzögerung vermindern.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich im wesentlichen nur mit der experimentellen Untersuchung der Funkenverzögerung und da diese auch von anderer Seite Gegenstand verschiedener Untersuchungen und Betrachtungen war, wollen wir ganz kurz den jetzigen Stand der Forschung klarlegen. Wir wollen uns dabei aber hier und im folgenden darauf beschränken, die Funkenbildung zwischen Kugeln zu betrachten, deren Abstand kleiner ist als der Kugeldurchmesser, so daß die Funkenbildung in der Hauptsache in einem homogenen Felde zustande kommt. Nur im 9. Abschnitt wollen wir ein paar Angaben über Funkenverzögerung bei Verwendung von spitzen Elektroden machen.

Der Ausgangspunkt für alle neueren Untersuchungen und Betrachtungen war im wesentlichen die Theorie Townsends. Wir wollen daher Townsends eigene Vorstellung des Vorganges an den Anfang stellen; sie lautet:[1]) „In order to start a discharge it is necessary that there should be some ions in the gas initially, and when the force in the field between the electrodes is raised to a certain point these are multiplied by collision to a sufficient extent to maintain the discharge. In some cases ions are not present in sufficient numbers to start the discharge immediately when the potential differences V is established between the electrodes, but if ultra-violet light falls on the negative electrode, or if the gas is ionized by Röntgen rays or Becquerel rays, this difficulty is removed. Under these conditions it is impossible to

1) J. S. Townsend, Electricity in Gases. S. 338—339. Oxford 1915.

raise the potential difference between the electrodes above the value V (= the sparking potential)."

E. Warburg stellt für eine ionisierte Funkenbahn folgendes fest:[1]) „Der Funke tritt ein, sobald das Potential auf einen gewissen, mit großer Schärfe bestimmbaren Wert gesteigert ist . . ."

Auf ganz entsprechende Weise äußert sich W. Kaufmann[2]) (S. 991): „Bei bestrahlter Funkenstrecke erfolgt die Entladung, sowie das Funkenpotential gerade erreicht ist", und S. 1160 „Die Erzeugung der Ionenzahl n aus der anfänglichen Anzahl n_0 nimmt Zeit in Anspruch, und zwar um so mehr, je kleiner n_0 . . . deshalb wird die Entladung um so langsamer eintreten, je weniger das Gas anfänglich ionisiert ist und je weniger das Funkenpotential überschritten wird. Daß auch in nicht besonders beeinflußtem Gase stets einige Ionen vorhanden sind, welche zur Einleitung des ganzen Vorganges ausreichen, wurde zuerst von Elster und Geitel nachgewiesen."

Auf ganz ähnliche Weise äußert sich J. Stark[3]) und J. J. Thomson.[4]) J. A. Crowther[5]) sagt: „It (the time-lag) is reduced to zero if the negative electrode is exposed to a weak source of ultraviolet light."

Norman Campbell[6]) bringt in einer ausführlichen Abhandlung über „Time-lag in the Spark Discharge" eine ganz ähnliche Auffassung zum Ausdruck.

F. W. Peek jr.[7]) kommt bei seinen eingehenden Untersuchungen über Corona- und Funkenbildung zu einem ganz ähnlichen Resultat.

Alle die angeführten Äußerungen stimmen darin überein, daß ein elektrischer Funke unter günstigen Umständen — nämlich wenn er Ionen im Funkenraum vorfindet — sofort zustande kommt, sobald die Funkenspannung erreicht ist, so daß die Funkenverzögerung in diesem Falle gleich Null oder

1) E. Warburg, Verh. Deutsch. Phys. Ges. 2. S. 212. 1900.
2) Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik IV. S. 991 u. 1160.
3) J. Stark, a. a. O. S. 226.
4) J. J. Thomson, a. a. O. S. 383.
5) J. A. Crowther, Ions-Electrons, S. 67. 1919.
6) Normann Campbell, Phil. Mag. (6) 38. S. 214—230. 1919.
7) F. W. Peek jr., Dielectric Phenomena in High Voltage Engineering. 1915.

jedenfalls unmeßbar klein ist. Die Schwierigkeit der Vorstellung, daß ein längerer Funke in verschwindend kurzer Zeit entstehen soll, läßt sich vermeiden, wenn man Faradays Auffassung annimmt, nach welcher der Funke seiner ganzen Länge nach gleichzeitig entsteht. Norman Campbell drückt dies in der Sprache der modernen Elektronentheorie folgendermaßen aus:[1]) „... the discharge does not start in one place only in a sphere gap. It starts at a great many places at the same time, and the lag which must occur is only the time required for the ions to travel from one of these places to the other."

Trotz dieser Einmütigkeit ist die genannte Auffassung doch unrichtig, wie wir im folgenden zeigen wollen. *Bis zur Entstehung eines Funkens vergeht auch unter den günstigsten Umständen und selbst wenn die wirksame Spannung das Funkenpotential weit übersteigt, eine meßbare Zeit, die in jedem einzelnen Falle einen ganz bestimmten, von Spannung, Funkenlänge und Luftdruck abhängigen Minimalwert hat, die minimale Verzögerung* τ_{min}. *Der Wert von* τ_{min} *ist dagegen innerhalb sehr weiter Grenzen unabhängig von dem Ionisationszustand der Luft.*

Nach Townsends Theorie müßte man erwarten, daß im Falle einer merkbaren Verzögerung dem eigentlichen Funken ein einleitender oder vorbereitender Strom vorausgeht. Ein solcher vorausgehender Strom ist aber niemals mit Sicherheit direkt beobachtet worden, wenn auch mehrere Forscher aus verschiedenen Umständen bei den betreffenden Funkenentladungen geglaubt haben schließen zu müssen, daß ein solcher Strom wirklich stattfindet.

Das war der Fall bei A. Töpler[2]) auf Grund seiner nach Schlierenmethoden aufgenommenen Funkenbilder.

G. Jaumann bringt eine etwas andere Auffassung zum Ausdruck[3]): „Während dieser Verspätung verläuft ein Vorprozeß der Entladung, welcher selbst keine Entladung ist." E. Warburg[4]) hat bei niedrigem Drucke nachgewiesen, daß die Gegenwart eines magnetischen Feldes im Funkenraum das

1) Normann Campbell, a. a. O. S. 224.
2) A. Töpler, Pogg. Ann. 134. S. 217. 1868.
3) G. Jaumann, Wied. Ann. 55. S. 683. 1895.
4) E. Warburg, Wied. Ann. 62. S. 389. 1897.

Funkenpotential beeinflusse und er schließt daraus, daß ein solch einleitender Strom stattfinden müsse. Aus Warburgs Versuch lassen sich auf jeden Fall keine sicheren Schlüsse auf das Verhalten bei Atmosphärendruck ziehen.

In dem Falle wo die Funkenlänge wesentlich größer ist als der Durchmesser der Elektrodenkugeln, wird der eigentlichen Entladung in der Regel eine Büschelentladung zwischen den Elektroden vorausgehen. Der Funke folgt hier zum Teil dem von der Büschelentladung gebahnten Weg. Die Büschelentladungen bilden sozusagen leitende Spitzen, zwischen denen die eigentliche Funkenentladung vor sich geht. Solche Vorentladungen sind von B. P. Walter[1]) photographisch aufgenommen worden. In den Fällen, wo die Funkenlänge kleiner ist als der Durchmesser der Elektrodenkugeln, ist eine solche Vorentladung niemals beobachtet worden.

Alles in allem muß man sagen, daß die Frage, wie die Funkenbildung eingeleitet wird, noch ganz ungelöst ruht. Die vorliegende Untersuchung wirft einigermaßen Licht auf diesen Vorgang.

Was die Rolle betrifft, welche Beschaffenheit und Zustand der Elektrodenoberfläche bei der Funkenbildung spielen, so liegen nur verhältnismäßig wenig Angaben vor. Die vorerwähnten Bücher von J. J. Thomson, J. S. Townsend, W. Kaufmann gehen nicht näher auf diese Frage ein. E. Warburg sagt von den von ihm benutzten Elektroden bloß[2]): „... Die Elektroden sind die blank geputzten Eisenkugeln von 2,6 cm Durchmesser eines in freier Luft aufgestellten Funkenmikrometers.“ Und weiter an derselben Stelle: „Zu den Verzögerungsversuchen im Dunkeln ist folgendes zu bemerken ... Oft rückt auch das Potential, bei welchem die Entladungen beginnen ... hinauf oder hinunter. Auf wechselnden atmosphärischen Verhältnissen schien das nicht zu beruhen, ebenfalls nicht auf verschiedener Behandlung der Elektroden, wie Art des Putzens oder dergleichen; auch war eine Korrosion der Elektroden durch die schwachen benutzten Funken kaum bemerkbar.“ Es ist zu bemerken, daß die

1) Walter, Wied. Ann. 66. S. 636—648. 1898; 68. S. 776—778. 1899. Vgl. auch: M. Töpler, Ann. d. Phys. (4) 19. S. 191—209. 1906.

2) E. Warburg, Wied. Ann. 59. S. 6. 1896.

Funkenstrecke in dem obigen Versuche dem betreffenden Potential nur ganz kurze Zeit ausgesetzt war (ungefähr 0,001 Sek.). Es war daher die Größe der Funkenverzögerung, die entscheidend dafür war, ob die Funkenbildung stattfand oder nicht. Auch G. Jaumann, R. Swyngedauw und Normann Campbell erwähnen einen Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit, aber ihre Angaben sind sehr unvollständig und nur teilweise richtig. Von größerer Bedeutung ist nur das von dem letztgenannten Forscher gefundene Resultat; wir werden später etwas näher auf diese Frage eingehen.

In der kürzlich veröffentlichten Arbeit von I. D. Morgan über Funkenverzögerung[1]) heißt es (S. 465), daß die Elektroden „polished brass balls of 0,5 inch diameter" waren, während weitere Angaben über den Elektrodenzustand dort nicht zu finden sind.

Die vorliegende Untersuchung zeigt, *daß die Oberflächenbeschaffenheit einen hervorragenden und sehr eigentümlichen Einfluß auf die Zeit und Art der Funkenbildung ausübt.*

Unter den bisher angewandten Versuchsmethoden wollen wir nur ganz kurz einzelne erwähnen. E. Warburgs[2]) Methode beruht darauf, einen mit einer bekannten Spannung geladenen Kondensator für eine ganz kurze Zeit T_0 mit der untersuchten Funkenstrecke in Verbindung zu setzen, während die übrige Zeit die zwei Kugeln an der Erde liegen. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß bei einer gewissen Spannung, einer bestimmten Funkenlänge und einem gewissen gegebenen Ionisierungszustand die Spannung zehnmal angelegt und dabei beobachtet wurde, wie oft die Funkenbildung stattfand. Da der Zeitraum T_0 nicht wesentlich unter 0,001 Sek. gebracht werden konnte, erhielt man mit dieser Methode nur Aufschluß über solche Verzögerungen, die eine Dauer von ungefähr 0,001 Sekunden oder mehr hatten.

Die meisten Messungen — das gilt für F. W. Peek jr.[3]) und Normann Campbells[4]) Untersuchungen — wurden in der Weise ausgeführt, daß man einerseits die zum Durchschlagen gerade nötige Größe der Maximalamplitude V_m einer

1) I. D. Morgan, Phil. Mag. (6) 41. S. 462—469. 1921.
2) E. Warburg, (a), (c).
3) F. W. Peek jr., a. a. O.
4) Normann Campbell, a. a. O.

Wechselspannung von bekannter Frequenz und Kurvenform, andererseits die konstante Spannung V_0 bestimmte, die gerade genügte, um einen Funken hervorzurufen. Das Verhältnis V_m/V_0 nennt F. W. Peek jr. Impulsverhältnis. Je größer es ist, um so langsamer ist bei sonst gleichen Bedingungen die betreffende Funkenstrecke. Ist das Impulsverhältnis genau gleich 1, so muß die Funkenverzögerung sehr nahe gleich Null sein. Aus dem Werte des Impulsverhältnisses kann man, wenn Frequenz und Kurvenform der Wechselspannung bekannt sind, namentlich bei hochfrequenter Wechselspannung mit einiger Sicherheit auf die Größe der Verzögerung unter den gegebenen Verhältnissen schließen. Die Methode hat jedoch einen bedeutenden Mangel. Wenn die Wechselspannungsamplitude sich mehr oder minder langsam dem Durchschlagswerte nähert, so wird die Funkenbahn vor dem Durchschlagen für eine ganze Reihe von Perioden Wechselspannungen ausgesetzt sein, die sehr nahe gleich V_m sind. Welchen Einfluß dies auf die Verhältnisse unmittelbar vor der Funkenbildung hat, läßt sich schwer übersehen.

I. D. Morgan geht in der vorerwähnten Arbeit davon aus, daß die sekundäre Spannung einer Induktionsspule als reine Sinusschwingung betrachtet werden kann, deren Maximalamplitude proportional der Stärke des Primärstromes ist. Er bestimmt bei seinen Versuchen die Maximalspannung, die bei verschiedenen Werten des Primärstromes zwischen den Elektroden der an die Sekundärentwicklung der Induktionsrolle angeschlossenen Funkenstrecke zustande kommt. Man kann daraus unter den gemachten Voraussetzungen auf die Größe der Funkenverzögerung schließen. Die Methode hat gewisse Vorteile, leidet aber wenigstens bei der vorliegenden Verwendungsweise, zum Teil an demselben Mangel wie die vorhergehende.

Keine der erwähnten Methoden eignet sich daher zur Beantwortung der folgenden Frage: *Eine Funkenstrecke wird plötzlich einer Spannung V' ausgesetzt, die größer oder gleich groß wie die Funkenspannung ist; wie viel Zeit vergeht, bis der Funke zustande kommt, wenn V' konstant bleibt?*

Es besteht kaum ein Zweifel, daß dies die Frage ist, die für die Physik das meiste Interesse hat. Aber auch für die Technik, z. B. in Hinsicht auf die Überspannungs-

sicherungen ist gerade die Lösung dieser Frage von großem Interesse.

Der Verf. hat in einer früheren Arbeit[1]) eine Methode angegeben, um mit Hilfe der großen Ausbreitungsgeschwindigkeit Lichtenbergscher Figuren den Zeitunterschied zwischen zwei aufeinanderfolgenden Spannungsstößen zu bestimmen, selbst wenn dieser Zeitunterschied nicht größer ist als 10^{-9} Sek. Mit dieser Methode ist man imstande, die oben formulierte Aufgabe direkt zu lösen.

Dieser Umstand in Verbindung damit, daß eine gewisse Kenntnis über die Entstehung des elektrischen Funkens nötig ist, um die Frage der Bildungsweise der Lichtenbergschen Figuren zu klären, führte den Verfasser dazu, die folgenden Untersuchungen durchzuführen.

Sie zerfällt in 2 Teile, nämlich erstens in die im folgenden gegebenen Mitteilungen über einige von den angestellten Versuchen und zweitens in eine spätere Arbeit über die Entstehung des elektrischen Funkens.

2. Die Meßmethode.

Was die bei der Messung der Funkenverzögerung angewandte Methode betrifft, so können wir auf eine frühere Arbeit[2]) verweisen und werden hier nur der Vollständigkeit halber so viel bringen, als zum Verständnis der in Fig. 2 skizzierten Versuchsanordnung nötig ist. Die Elektrisiermaschine E, deren positiver Pol im allgemeinen an Erde liegt, ladet den Kondensator C (Kapazität ungefähr 2000 cm) über die sehr großen Widerstände R_1 und R_2 (Schiefergriffel). Wenn seine Spannung V den zum Durchschlagen der Hauptfunkenstrecke G (Funkenlänge L mm) nötigen Wert erreicht hat, schlägt ein Funke in G über und eine elektromagnetische Welle wandert längs der Leitung $f_1 i a$. Im Punkte a wird ein Teil dieser Welle längs $a i f_1 G$ reflektiert, der Rest teilt sich in zwei gleich große Wellen, die auf den Strecken $a b g_2$ und $a d g_1$ weiter wandern. Nehmen wir an, daß die Charakte-

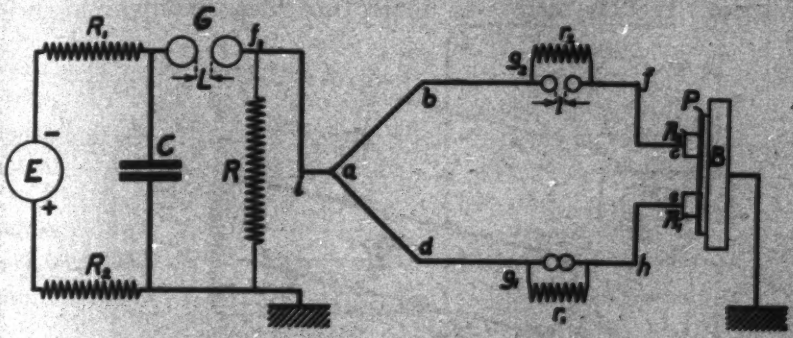
1) P. O. Pedersen, On the Lichtenberg Figures. Part I. Vidensk Selsk. Math.-fysiske Medd. I. Nr. 11. Copenhagen 1919; Part. II. IV. Nr. 7. 1922. Im folgenden bezeichnet mit: L. F. I. und L. F. II. L. F. II. ist soeben in Ann. d. Phys. 69. S. 205—230. 1922 erschienen.

2) L. F. II.

ristiken der Leiterstücke $a\,i$, $a\,b$ und $a\,d$ gleich groß sind, so wird die Amplitude der reflektierten und der durchgelassenen Welle gegeben durch

$$(1) \qquad V_r = -\tfrac{1}{3}V \quad \text{und} \quad V_t = \tfrac{2}{3}V,$$

wo V die Spannungsamplitude der ursprünglichen Welle, V_r die der reflektierten und V_t die der durchgehenden Welle ist.



Versuchsanordnung zur Bestimmung der Funkenverzögerung.
G Primär- oder Hauptfunkenstrecke, g_2 untersuchte Funkenstrecke.
Die Funkenlängen werden mit L bzw. l bezeichnet.

Fig. 2.

Wenn die längs $a\,b$ wandernde Welle zur Funkenstrecke g_2 kommt, so wird, so lange in g_2 noch kein Funke zustande gekommen ist, eine vollkommene Reflexion in diesem Punkte stattfinden. An der Funkenstrecke g_2 wird daher, bevor der Funke zustande kommt, eine Spannung V_0 auftreten, die gegeben ist durch

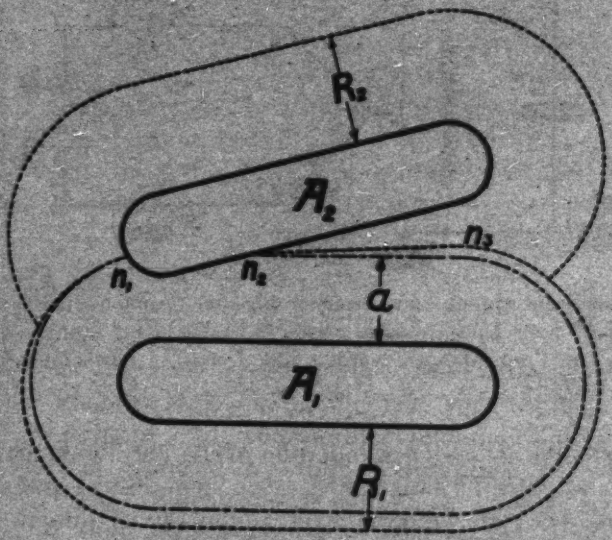
$$(2) \qquad V_0 = 2\,V_t = \tfrac{4}{3}V.$$

Die Richtigkeit dieses Satzes wird unter anderem dadurch bestätigt, daß der größte Wert von l_2, bei dem man gerade noch einen Funken bei g_2 erhalten kann, sehr nahe gleich $1{,}3\,L$ ist (vorausgesetzt, daß das Funkenmikrometer g_1 kurz geschlossen ist).

Sobald in g_2 ein Funke zustande kommt, läuft eine Welle von g_2 über f und c zu der Elektrode A_2. In der Zwischenzeit ist die längs $a\,d\,g_1\,h\,e$ wandernde Welle früher zu der Elektrode A_1 gelangt, wenn, wie wir vorläufig annehmen wollen, die Funkenstrecke g_1 kurz geschlossen ist. Die erwähnten

Elektroden A_1 und A_2 sind auf der Schichtseite einer photographischen Platte P angebracht, die auf einer geerdeten Metallplatte ruht. Durch Zwischenschalten der erwähnten sehr großen Widerstände R, r_1 und r_2 (Schiefergriffel) ist dafür gesorgt, daß das ganze Leitersystem von f bis A_1 und A_2 vor der Funkenentladung Erdpotential besitzt.

Wenn die elektromagnetischen Wellen die Elektroden erreichen, breiten sich von ihnen auf der photographischen

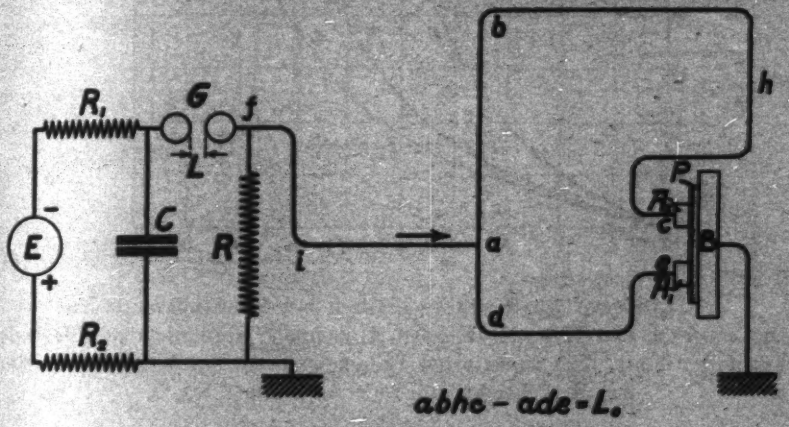


Form und Lage der Elektroden A_1 und A_2.
Fig. 3.

Platte P Lichtenbergsche Figuren aus. Da die längs $a\,d\,g_1\,h\,e$ laufende Welle die Elektrode A_1 erreicht, bevor die längs $a\,b\,g_2\,f\,c$ laufende bei der Elektrode A_2 ankommt, so wird die von A_1 ausgehende Figur einen zeitlichen Vorsprung t_0 erhalten, der gleich ist dem Zeitunterschiede zwischen der Ankunft der beiden Wellen bei A_1 bzw. A_2. Die von A_1 ausgehende Figur hat sich daher bis zu einem Abstande a von der Elektrode ausgebreitet (vgl. Fig. 3), bevor die Figur in A_2 einsetzt. In dem Raume zwischen den beiden Elektroden verläuft die Grenzlinie der beiden von ihnen ausgehenden Figuren in der Hauptsache geradlinig und die Strecke a ist gleich dem Abstande des Schnittpunktes der geradlinigen Grenzlinie mit dem

Rande von A_2 vom Rande von A_1. Was die näheren Einzelheiten der Messungen betrifft, so sei auf L. F. II. hingewiesen.

Man kann auf diese Weise den zu einer gewissen Funkenverzögerung gehörigen Wert von a bestimmen. Die entsprechende Verzögerung t_0 selbst kann mit Hilfe der in Fig. 4 dargestellten Anordnung in Zeiteinheiten gemessen werden. Die Verzögerung t_0 kommt hier dadurch zustande, daß die vom



Versuchsanordnung zur Bestimmung zusammengehöriger Werte der Verzögerung t_0 und der Länge a.

Fig. 4.

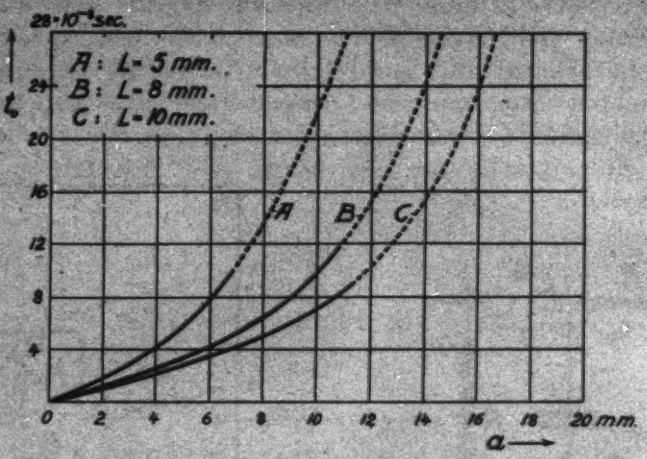
Punkte a in Fig. 4 ausgehenden Wellen, bevor sie zu den Elektroden A_1 und A_2 kommen, ungleiche Wege durchlaufen, indem das Drahtstück $a\,b\,h\,c$ um $L_0\,m$ länger ist als das Drahtstück $a\,d\,e$. Der Zeitunterschied t_0 zwischen der Ankunft der 2 Wellen in A_1 bzw. A_2 wird daher bestimmt durch

$$t_0 = \frac{L_0}{3 \times 10^9} \text{ Sek.} \tag{3}$$

Auf der Platte P wird, wie schon gesagt, der entsprechende Wert von a gemessen. Für eine bestimmte Funkenlänge L in der Hauptfunkenstrecke G kann man auf diese Weise eine Reihe zusammengehöriger Werte von t_0 und a bestimmen und dieselben als Kurven auftragen, so wie es Fig. 5 zeigt. Mit Hilfe dieser Kurve kann man zu jedem Werte von a den zugehörigen Wert der Verzögerung t_0 ablesen.

Im vorstehenden sind wir von der Annahme ausgegangen, daß die Wellenstirn ganz steil ist. Die Wellenstirn wird aber

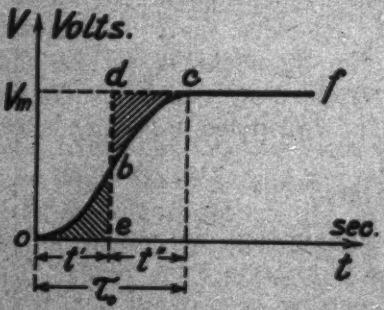
immer etwa abgeflacht sein, z. B. wie es die Kurve $o\,b\,c\,f$ in Fig. 6 zeigt. Man kann sich diese Front durch eine „äqui-



(a, t_0)-Kurven für negative Figuren bei Atmosphärendruck. Die ausgezogenen Teile der Kurven A, B und C sind nach der Methode Fig. 4 bestimmt. Die punktierten Teile zeigen den mutmaßlichen Verlauf mit Berücksichtigung der Anordnung Fig. 2.

Fig. 5.

valente steile“ Front $e\,b\,d$ ersetzt denken; in diesem Falle entspricht der gemessene Wert von t_0 dem Zeitunterschiede mit dem die äquivalenten Wellenfronten in A_1 bzw. A_2 anlangen.

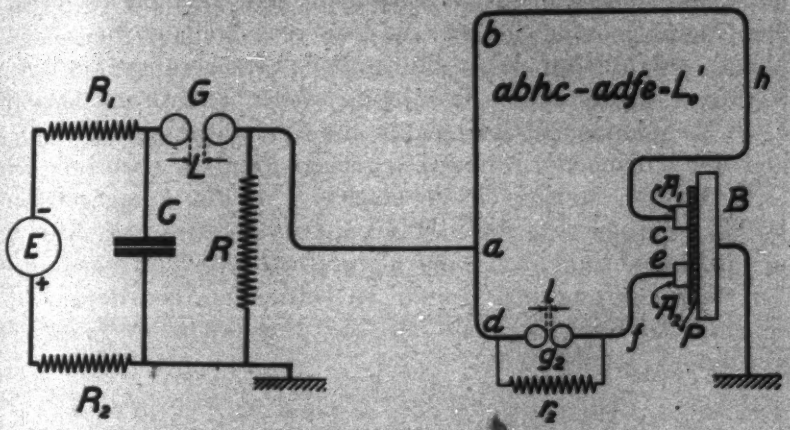


$e\,b\,d$ ist die „äquivalente steile“ Wellenfront zu $o\,b\,c$. Flächenstück $o\,b\,e$ = Flächenstück $b\,d\,c$.

Fig. 6.

Bei der in Fig. 2 dargestellten Anordnung ist auf größtmögliche Symmetrie Gewicht gelegt, so daß die Wellen genau gleichzeitig in A_1 und A_2 ankommen, wenn die Funkenmikrometer g_1 und g_2 beide kurz geschlossen sind. Diese Symmetrie läßt sich einfach dadurch prüfen, daß man A_1 und A_2 in sehr kleinem Abstand voneinander anbringt; fällt die Grenzlinie genau in die Mitte, so ist Symmetrie vorhanden, sonst nicht.

Für Verzögerungen bis ungefähr 10 bis 15×10^{-8} Sek. gibt die in Fig. 2 skizzierte Anordnung sichere Resultate. Für größere Verzögerungen wird man besser die in Fig. 7 skizzierte Anordnung benutzen, wobei man die Verzögerungen in der



Anordnung, bei welcher ein Teil der Verzögerung in g_2 durch ein Drahtstück L_0 zwischen a und A_1 kompensiert wird.

Fig. 7.

Funkenstrecke g_2 zum Teil dadurch kompensiert, daß man die Welle nach A_1 durch eine Leitung führt, die um L_0' m länger ist als der Draht von a über g_2 bis A_2. Ist dann die auf Grund des Bildes auf der Platte P bestimmte Verzögerung t_0', so wird die wirkliche Verzögerung t_0 gegeben durch

$$t_0 = t_0' + \frac{L_0'}{3 \times 10^8} . \tag{4}$$

Der Grund, warum man eine Verzögerung von über 10 bis 15×10^{-8} Sek. nicht mit genügender Genauigkeit direkt auf der Platte P bestimmen kann, liegt darin, daß die Lichtenbergschen Figuren sich nach Verlauf des erwähnten Zeitraums schon so nahe bis zu ihrer äußersten Begrenzung ausgebreitet haben, daß eine Bestimmung der Zeit mit Hilfe des durchlaufenen Weges sehr unsicher wird. Dasselbe ergibt sich aus der Betrachtung der Kurven in Fig. 5 der vorliegenden Arbeit und Figg. 4 und 6 in L. F. II.

Bei großen Verzögerungen tritt außerdem bei der in Fig. 2 dargestellten Anordnung die Komplikation ein, daß die von g_2

reflektierte Welle über $b\,a\,d\,g_1\,h\,e$ die Elektrode A_1 erreicht, bevor die durch g_2 laufende Welle die Elektrode A_2 erreicht hat. Diese Extra-Spannungssteigerung bewirkt, daß bei den negativen Figuren die Ausbreitungsgeschwindigkeit bis zum äußersten Rand außergewöhnlich groß wird, und die betreffenden Figuren infolgedessen eine außergewöhnliche Reichweite haben. Man kann daher die großen Verzögerungen mit der in Fig. 2 dargestellten Anordnung weder auf Grund des in L. F. II. gefundenen Gesetzes für die Ausbreitungsgeschwindigkeit der einfachen Lichtenbergschen Figuren, noch aus den (a, t_a)-Kurven bestimmen, die nach der in Fig. 4 angegebenen Weise aufgenommen sind. Die punktierten Teile der Kurven in Fig. 5 sind daher auch nur als mutmaßliche Verlängerungen der stark ausgezogenen Kurven zu betrachten, bei deren Festsetzung Rücksicht auf die für Fig. 2 geltenden Verhältnisse genommen wurde.

Wenn nun trotz dieser Unsicherheit bei großen Verzögerungen doch durchwegs die in Fig. 2 skizzierte Anordnung und dabei negative Figuren verwendet worden sind, während man bei Verwendung der in Fig. 7 dargestellten Anordnung und positiver Figuren bei Drucken unter einer Atmosphäre bedeutend größere Sicherheit für die Bestimmung großer Verzögerungen hätte erreichen können, so waren folgende Gründe maßgebend: 1. Es war bei dieser vorläufigen Untersuchung nötig, sich einen Überblick zu verschaffen über die Abhängigkeit der Verzögerung von einer Reihe verschiedener Faktoren, wie z. B. Beschaffenheit der Elektroden, Luftdruck, Luftart, Feldintensität, Ionisationszustand und Feuchtigkeitsgehalt. Dazu brauchte es eine große Zahl von Messungen (zwischen 3 und 4000). Jede einzelne Messung mußte infolgedessen einigermaßen einfach auszuführen sein. Deshalb haben wir keine positiven Figuren angewendet, die nur bei Drucken unter einer Atmosphäre scharfe Grenzlinien liefern, sondern haben hauptsächlich negative Figuren bei Atmosphärendruck benutzt. 2. Zur Anwendung der in Fig. 7 dargestellten Anordnung fehlte bisher der nötige Platz. 3. Die ganze Untersuchung, die als erste ihrer Art betrachtet werden muß, gibt eine Reihe von Resultaten, die in verschiedenen Punkten in scharfem Widerspruch zu der bisher herrschenden Anschauung stehen. Wir hielten es daher für richtiger, in der vorliegenden

Arbeit mehr Gewicht auf eine umfassende und zugleich im wesentlichen richtige Darstellung der Abhängigkeit der Funkenverzögerung von den Versuchsbedingungen zu liefern, als eine mit allen verfügbaren Hilfsmitteln und mit der äußersten erreichbaren Genauigkeit durchgeführte Untersuchung eines einzelnen Abschnittes. Solche Einzelheiten werden ohne Zweifel dann sehr wünschenswert sein, wenn die theoretische Behandlung der in der vorliegenden Arbeit gefundenen Resultate zu einem vorläufigen Abschluß gebracht sein wird.

8. Vorversuche.

Die Konstruktion der bei den Untersuchungen angewandten Funkenstrecken oder Funkenmikrometer (g_1 und g_2 in Fig. 2)

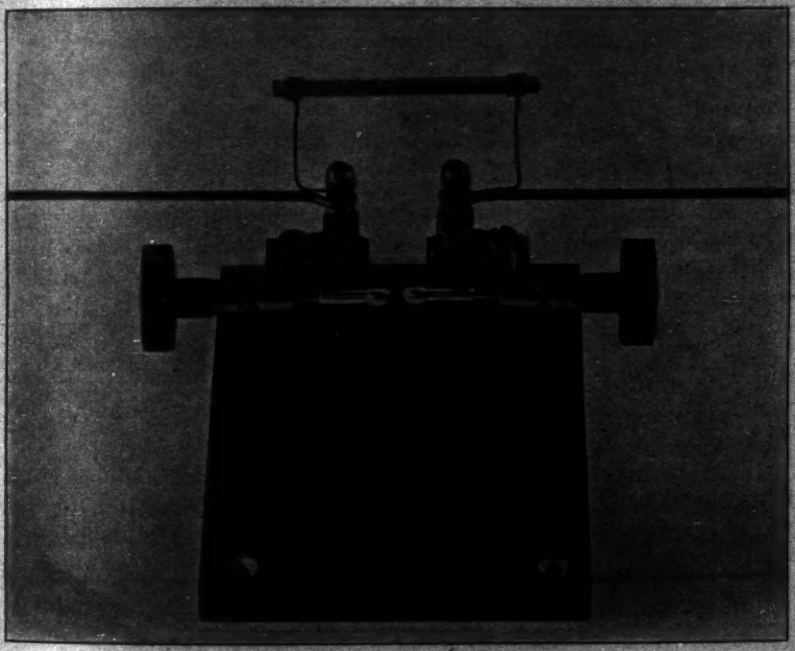


Fig. 8. Funkenmikrometer.

ist aus Fig. 8 zu ersehen. Die eigentlichen Funkenelektroden waren im allgemeinen Kugeln von 10 mm Durchmesser, die auf einem zylindrischen Verlängerungsstück (siehe Fig. 24, S. 370) angebracht waren. Letzteres ist mit Löchern und Schlitzen derart versehen, daß es stramm auf die Achsen des

abgebildeten Mikrometers paßt. Die Zuleitung geschieht teils durch das Mikrometergestell, teils durch die abgebildete Feder, die einen direkten Kontakt mit der Funkenelektrode liefert. Die zwei Hälften des Funkenmikrometers sind auf einer Ebonitplatte angebracht, die wiederum auf einer Holzunterlage befestigt ist. Der Anschluß der Leitungen und Shuntwiderstände an das Funkenmikrometer ist aus Fig. 8 klar ersichtlich.

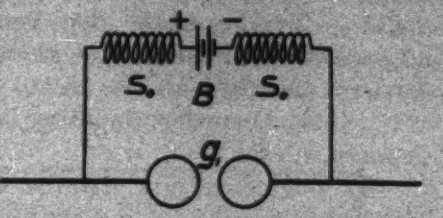
Die Funkenlänge wird durch Ablesen des Mikrometers bestimmt, dessen Nullpunkt — Berührung der zwei Elektroden — entweder auf elektrischem Wege mit Hilfe eines Elementes und eines Telephons oder Galvanometers festgelegt wurde, oder mit Hilfe eines schwach vergrößernden Mikroskops mit Okularmikrometer. In letzterem Falle wurden die Elektroden nicht zur Berührung, sondern auf einen Abstand von z. B. 0,01 mm gebracht. Wir haben im allgemeinen das letztere Verfahren angewandt, teils weil es das bequemste ist, teils weil damit die Fehlerquellen vermieden werden, die sich aus der Berührung der Elektroden und dem durchgehenden Meßstrome ergeben können.

Mit der in Fig. 2 dargestellten Anordnung, wo die Funkenmikrometer die in Fig. 8 gezeigte Konstruktion hatten, wurde eine Reihe einleitender Versuche in der Weise durchgeführt, daß die Funkenlänge in g_1 und g_2 gleich gemacht wurden, in der Regel beide gleich 0,5 oder 1,0 mm und nach der Entladung auf der Platte P nachgesehen wurde, welcher von beiden Funken zuerst aufgetreten war. Die Länge des primären Funkens war in der Regel $L = 8$ mm.

Die Funkenelektroden wurden vor jeder Entladung sorgfältig mit feinem Schmiergelpapier geputzt; sie waren an den beiden Funkenstrecken teils aus demselben, teils aus verschiedenem Metalle. Es schien unter allen Verhältnissen ganz zufällig zu sein, welcher von den beiden Funken zuerst zustande kam. Nur in verhältnismäßig wenig Fällen kamen sie gleich schnell, so daß die Grenzlinie auf der Platte P in der Mitte zwischen den Elektroden A_1 und A_2 zu liegen kam. Oft war der Zeitunterschied so groß, daß ein Funke zwischen den Elektroden überschlug, selbst wenn der kleinste Abstand zwischen A_1 und A_2 gleich oder ein wenig größer als die Funkenlänge l in g_1 und g_2 war.

Nach der üblichen Anschauung der Funkenentstehung

lag es nahe, diese starke Veränderlichkeit der Funkenverzögerung mit einer entsprechenden Veränderung des Ionisationszustandes im Funkenraum g_1 und g_2 in Verbindung zu bringen. Wir suchten daher mit Hilfe der in Fig. 9 gezeigten Anordnung alle Ionen aus dem Funkenraum g_1 zu entfernen. Aber trotzdem die elektromotorische Kraft der Batterie zwischen einem Bruchteil eines Volts und 100 Volt variiert und ihr Vorzeichen gewechselt wurde, schien doch die Gegenwart der Batterie keinerlei Einfluß auf die Größe der Funkenverzögerung in g_1 auszuüben. Oft kam g_1 früher als g_2, oft war das Umgekehrte der Fall, oft kamen beide gleichzeitig und ganz ebenso unregelmäßig wie vorher. Auf der anderen Seite kann nicht wohl bezweifelt werden, daß die kleine Potentialdifferenz zwischen den Kugeln, — jedenfalls in einigen Fällen — ohne Stoßionisation hervorgerufen zu haben, die allermeisten, ja so gut wie alle vorhandenen Ionen in g_1 entfernt haben muß. Die Funkenverzögerung müßte infolgedessen nach der üblichen Auffassung, in der Regel in g_1 größer sein als in g_2. Die Versuche lassen sich daher mit dieser Auffassung nicht in Einklang bringen.



B Batterie zur Entionisierung des Funkenraumes g_1.
S_0 Selbstinduktionsspulen zur Verhinderung einer Entladung der elektrischen Welle über *B*.

Fig. 9.

Wir ließen hierauf den Funkenraum g_2 und die zugehörigen Elektroden kräftig mit ultraviolettem Lichte aus einer Bogenlampe bestrahlen. Es zeigte sich dabei niemals, daß der Funke in g_2 später kam als der Funke in g_1, aber bisweilen kamen beide gleichzeitig. Da die Ionenzahl in g_2 sehr groß, in g_1 sehr klein gewesen sein muß, so sollte man nach der üblichen Anschauung erwarten, daß der Funke in g_1 *immer* nach dem Funken in g_2 käme.

Also auch der letzte Versuch bestätigt die genannte Auffassung nicht, nach welcher die Funkenverzögerung für eine gewisse Spannung und Funkenlänge hauptsächlich von dem Ionisationszustand des Funkenraums abhängt. Alle Versuche, die wir

machten, um die Versuchsergebnisse mit jener Auffassung in Einklang zu bringen, mißlangen vollständig.

Dagegen zeigte es sich, daß die Beschaffenheit und der Zustand der Elektrodenoberfläche von entscheidender Bedeutung für die Größe der Verzögerung war. Wir hatten anfangs diesem Punkte keine große Aufmerksamkeit zugewandt, sondern nur, wie gesagt, dafür gesorgt, daß die Elektroden vor jedem Versuche sorgfältig mit feinem Schmiergelpapier geputzt wurden.

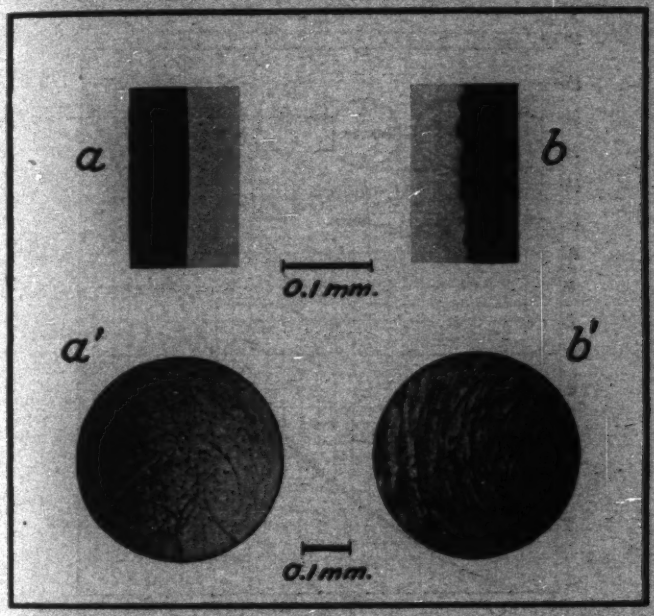
Es zeigte sich nun, daß der Grund für die unregelmäßigen Verzögerungen darin gesucht werden mußte, daß das zum Putzen der Elektroden benutzte Schmiergelpapier nicht *ganz* rein, sondern stellenweise etwas fettig war. Fortgesetzte Versuche ergaben, daß die Verzögerungen durchgehend geringer und gleichzeitig weit weniger unregelmäßig wurden, wenn man Karborundumpapier statt Schmiergelpapier benutzte, War das Karborundumpapier vollkommen rein, so erhielt man, wie wir im nächsten Abschnitt sehen werden, ganz regelmäßige Verhältnisse. Wir wollen hiermit zur Darstellung der bei den eigentlichen Versuchen gefundenen Ergebnisse übergehen.

4. Die Funkenverzögerung bei „reiner" oder „aktiver" Kathode. Die Minimalverzögerung.

Unter einer „*reinen*" Elektrode verstehen wir hier und im folgenden eine Elektrode, die sorgfältig mit *vollkommen reinem* Karborundumpapier geputzt ist. Ein Stück Karborundumpapier darf nur einmal benutzt werden und man muß sorgfältig vermeiden, ein Papier, daß später benutzt werden soll, mit den Fingern zu berühren, sowie man es auch mit großer Sorgfalt vor Berührung mit Fett, Öl u. dgl. bewahren muß. Dagegen hat größere oder geringere Feinheit des Papiers nicht viel zu sagen. Wir haben gewöhnlich Nr. 000 bis Nr. 40 benutzt. Die erste dieser Nummern wollen wir im folgenden als „fein", die letzte als grob bezeichnen. Zum Putzen wurden die Elektroden in eine kleine Drehbank gespannt und durch einen Elektromotor in rasche Rotation versetzt. Das Karborundumpapier wurde dabei mit der Hand auf der Elektrodenfläche hin und her geführt.

Um eine Vorstellung von dem Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit von Messingkugeln zu geben, die mit

feinem, bzw. grobem Papier geputzt sind, ist in Fig. 10 eine Mikrophotographie zweier so behandelter Kugeln wiedergegeben, und zwar zeigen a und a' ein Stück einer fein geputzten, b und b' ein Stück einer grob geputzten Elektrode. a und b sind vergrößerte Wiedergaben eines Stückes vom Kugelrand a' und b' Mikrophotographien eines kleinen Oberflächenstückes. Man sieht, daß in den zwei Fällen rein geometrisch ein großer Unterschied zwischen den Kugeloberflächen besteht.



Mikrophotographien von fein (a, a') und grob (b, b') geputzten Kugeln.
Fig. 10.

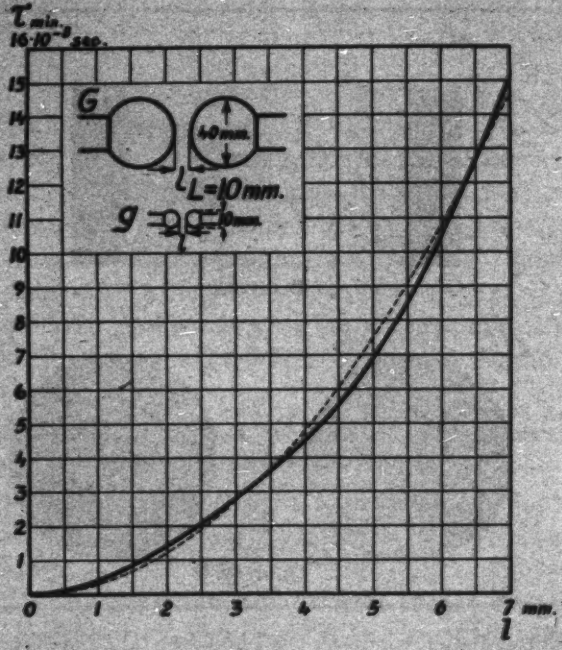
Wo es nicht ausdrücklich anders bemerkt ist, bestehen die Elektroden aus 10 mm Messingkugeln und die Funkenbildung geht in atmosphärischer Luft bei Atmosphärendruck vor sich.

Die Länge des Primärfunkens wird im folgenden mit L bezeichnet, die Länge des untersuchten Funkens mit l, oder gegebenenfalls mit l_2, wenn die Funkenstrecke g_1 nicht kurz geschlossen ist.

Es zeigt sich nun, daß, *wenn die Kathode rein ist, die Verzögerung* — wenigstens innerhalb der hier untersuchten Grenzen — *ganz unabhängig ist von dem Zustande der Anode* — ob rein

oder schmutzig — *und vom Ionisationszustand der Luft. Zu einem gegebenen Wertpaare von L und l gehört eine ganz bestimmte Verzögerung, und diese Verzögerung ist die kleinste, mit welcher ein Funke überhaupt entstehen kann, wenn L und l die angegebenen Werte haben.* Wir nennen daher diese Verzögerung die Minimalverzögerung und bezeichnen sie im folgenden τ_{min}.

In Fig. 11 ist für $L = 10$ mm gezeigt, wie sich τ_{min} mit der Länge l des untersuchten Funkens ändert. Wenn l von Null



Die Abhängigkeit der Minimalverzögerung τ_{min} von der Funkenlänge bei reiner Kathode. Die punktierte Linie stellt die Parabel $\tau_{min} = c\,l^2$ dar. G Primärfunkenstrecke, g untersuchte Funkenstrecke.

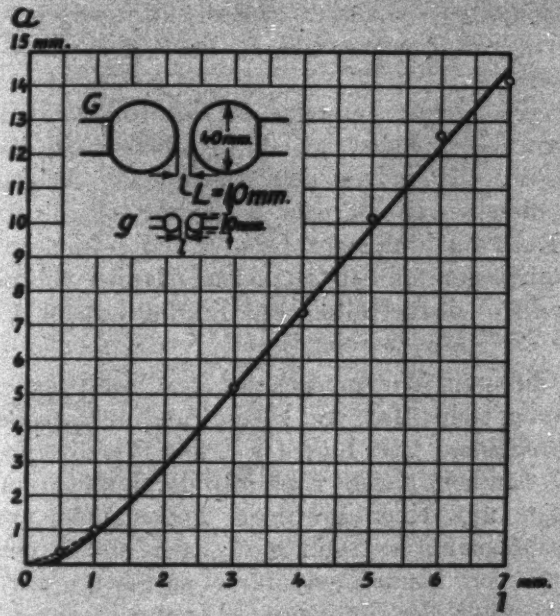
Fig. 11.

bis 7 mm anwächst, so wächst τ_{min} von Null bis ungefähr 15×10^{-8} sec. Wenn l größer wird als 7 mm, wird die Minimalverzögerung so groß, daß sie, wie früher bemerkt wurde, außerhalb des Meßbereiches fällt, den man mit der benutzten Meßmethode direkt beherrschen kann.

Die in Fig. 11 dargestellte Kurve zeigt, wie gesagt, die Minimalverzögerung. Unter der sehr großen Zahl von durch-

geführten Messungen[1]) war nicht eine einzige, die einen merklich kleineren Wert gehabt hätte, als den aus der Kurve entnommenen Wert von τ_{min} und die Abweichungen nach unten sind niemals größer als sie durch die Ungenauigkeit der Messung erklärt werden können.

Bei den Messungen erhält man auf der photographischen Platte nicht direkt die Verzögerung, sondern den von der Lichtenbergschen Figur in dem betreffenden Zeitraum



Die Abhängigkeit der Verzögerung a von der Funkenlänge für reine Kathode. G Primärfunkenstrecke, g untersuchte Funkenstrecke.

Fig. 12.

durchlaufenen Weg a. In Fig. 12 sind die zusammengehörigen Werte von l und a für $L = 10$ mm gegeben und mit Benutzung des in Fig. 5 dargestellten Zusammenhanges zwischen a und t_0 kann man daraus weiter die in Fig. 11 dargestellte (l, τ_{min})-Kurve zeichnen. Nur in einem einzigen Punkte muß eine Korrektion angebracht werden, nämlich unten bei ganz kleinen Werten von l. Hier wird nämlich durch die nicht ganz verschwindende Kapazität C' zwischen den zwei Elektrodenkugeln

1) Es wurden im ganzen über 3000 Bestimmungen gemacht.

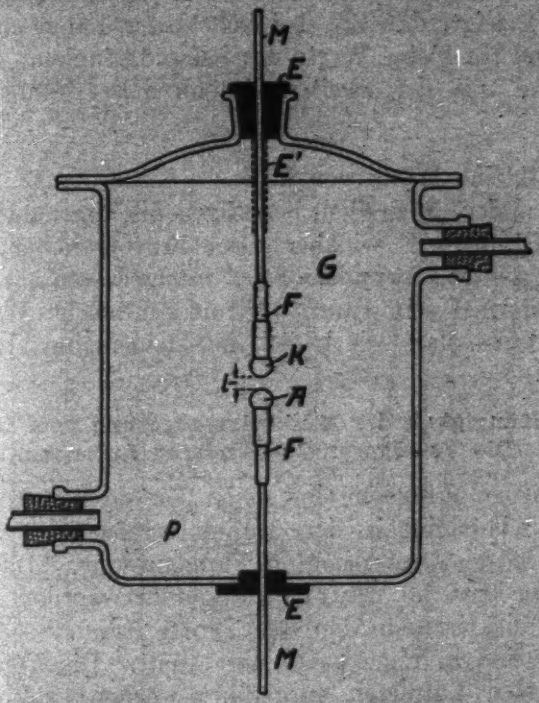
eine Extraverzögerung bewirkt. Man kann dies auf verschiedene Weise korrigieren oder eliminieren, z. B. indem man Kugeln mit entsprechend kleinem Durchmesser benutzt, oder indem man einen kleinen Kondensator, dessen Kapazität auch C' ist, parallel zur Funkenstrecke schaltet. Der Unterschied der Verzögerungen mit und ohne Kondensator ergibt mit hinlänglicher Annäherung die gesuchte Korrektur. Die letztgenannte Methode ist in Fig. 12 angewandt. Die punktierte Linie zeigt die unkorrigierten, die ausgezogene die korrigierten Werte von a. Für Werte von l größer als 1,5 mm spielt diese Korrektur keine Rolle.

Von besonderem Interesse ist der Umstand, daß in dem hier betrachteten Falle, wo die Kathode rein ist, die Verzögerung unabhängig von dem Zustand der Anodenoberfläche ist. Ob dieselbe rein ist oder schmutzig, ob mit grobem oder feinem Karborundumpapier geputzt, ob fettig, mit einer Ölschicht überzogen, ob erhitzt und angelaufen von einer großen Funkenzahl — das ist alles ohne Einfluß auf die Verzögerung, so lange die Kathode rein ist.

Im direkten Widerspruch zu der bisherigen allgemeinen Anschauung steht, daß die *Verzögerung auch unabhängig vom Ionisationszustand der Luft ist.* Die Verzögerung ist ganz dieselbe, nämlich gleich τ_{min}, ob der Funkenraum und die Elektroden mit einer kräftigen Bogenlampe aus ungefähr 20 cm Entfernung bestrahlt wird, oder ob sie der Strahlung eines kräftigen Radiumpräparates ausgesetzt wird, das unmittelbar unter der Funkenstrecke angebracht ist, oder ob endlich der Funkenraum mit Ausschluß aller Strahlung vollständig im Dunkeln liegt und die vorhandenen Ionen mit der in Fig. 9 gezeigten Anordnung entfernt werden.

Bei reiner Kathode ist die Verzögerung auch unabhängig vom Feuchtigkeitsgehalt der Luft. Das wurde sowohl für atmosphärische Luft als auch für Wasserstoff nachgewiesen. Bei diesen Versuchen war die Funkenstrecke in dem in Fig. 18 abgebildeten Glasbehälter eingeschlossen. Einmal wurde die Luft durch eine Waschflasche mit Wasser gesaugt, während im Behälter selbst eine Schale mit Wasser stand, ein anderes Mal wurde die Luft durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und hierauf durch ein Rohr mit Phosphorpentoxyd gesaugt, während etwas von letztgenanntem Trock-

nungsmittel im Behälter selbst aufgestellt war. Sowohl für atmosphärische Luft als auch für Wasserstoff war die Verzögerung τ_{min} in beiden Fällen genau dieselbe, selbst wenn die Trocknungsmittel einen Tag und länger gewirkt hatten. Der



Glasbehälter für den Funkenversuch. *K* Kathode. *A* Anode. *F* Zwischenstücke, die mehr oder weniger weit auf den durchgehenden Stab *M* geschraubt werden können, wodurch die Funkenlänge *l* verändert werden kann.

Fig. 13.

von J. J. Thomson[1]) und anderen, besonders beim Wasserstoff, beobachtete starke Einfluß der Feuchtigkeit auf die Funkenverzögerung muß wohl damit zusammenhängen, daß die benutzte Kathode nicht ganz „rein" war in der hier gebrauchten Bedeutung des Wortes.

Die Minimalverzögerung ist innerhalb der Grenzen der vor-

1) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) **36**. S. 318—327. 1893.

läufigen Versuchsgenauigkeit auch dieselbe für Kathoden aus Blei, Zinn, Aluminium, Zink, Kupfer, Messing, Eisen, Silber, Gold, Platin, Nickel, Molybdän und Wolfram. Es scheint daraus hervorzugehen, daß die Minimalverzögerung innerhalb weiter Grenzen unabhängig von der Art des Kathodenmetalls ist.

Fig. 11 zeigt, daß τ_{min} bei konstanter Länge des Primärfunkens und für kleine Werte des Sekundärfunkens l sehr nahe proportional mit der zweiten Potenz dieser Länge ist, also

$$\tau_{min} = c\, l^2, \tag{5}$$

gültig für kleine Werte von l.

Auch andere Meßreihen bestätigen die angenäherte Gültigkeit von Gl. (5). Es sei aber gleich hervorgehoben, daß nach Gl. (2) $\tau_{min} \to \infty$, wenn $l \to \frac{1}{3} L$, infolgedessen (5) nur eine Näherungsformel sein kann, die nur für solche Werte von l benutzt werden darf, die bedeutend kleiner sind als L.

5. Die Abhängigkeit der Minimalverzögerung vom Luftdruck. (Die Verzögerung bei anderen Luftarten.)

Es wurden außerdem eine Reihe von Messungen ausgeführt über die Abhängigkeit der Minimalverzögerung vom Luftdrucke p in dem untersuchten Funkenraume. Die Minimalverzögerung tritt ja, wie oben ausgeführt worden ist, immer auf, wenn die Kathode rein ist. Einige Ergebnisse aus diesen Versuchen sind in Fig. 14—16 dargestellt. Die Versuche sind mit folgenden Luftarten ausgeführt worden: atmosphärische Luft, Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlensäure, auch für verschiedene Länge des Primärfunkens L und des Meßfunkens l. Der Luftdruck wurde bei manchen Versuchen zwischen 0,1 und 5000 mm Hg verändert.

Bei Drucken, die gleich oder kleiner waren als Atmosphärendruck, wurden die Versuche mit Hilfe des in Fig. 13 abgebildeten Glasapparates ausgeführt; bei höheren Drucken wurde der in Fig. 17 skizzierte Apparat angewendet.

In Fig. 14 und 16 sind als Abszissen die Logarithmen des Luftdrucks, in Fig. 15 der Luftdruck p selbst aufgetragen, während als Ordinaten überall die Verzögerungen aufgetragen sind. Für alle untersuchten Luftarten und für alle Werte des Verhältnisses L/l, ebenso für alle Feldintensitäten, ist der Verlauf der (p, τ_{min})-Kurven im wesentlichen derselbe.

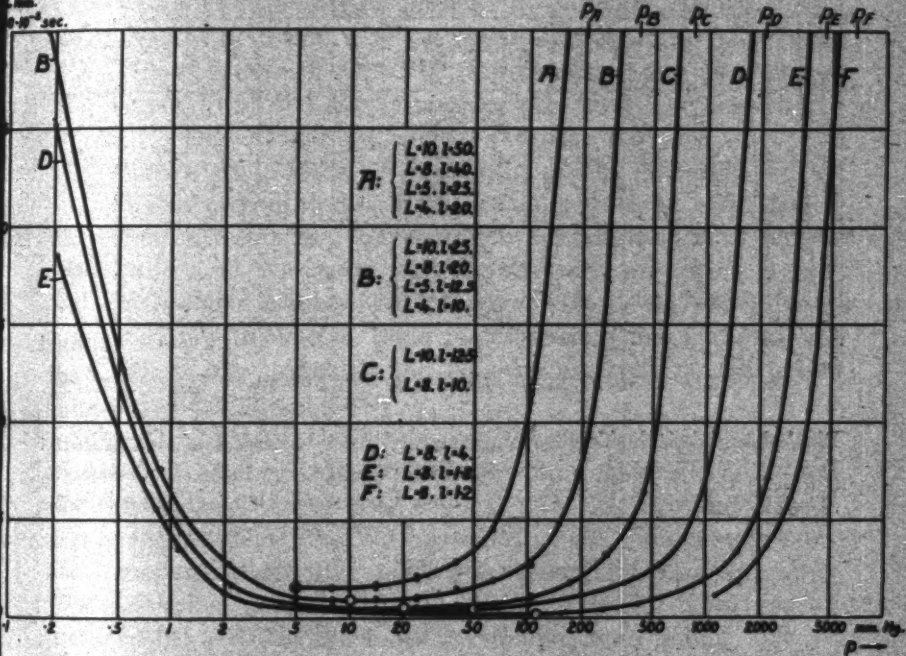
In Fig. 14 und 15 sind oben die Werte P des Luftdrucks im Meßfunkenraum aufgetragen, für welche gilt:

$$Pl = 760 \frac{4}{8} L$$

oder

$$P = \frac{4}{8} 760 \frac{L}{l} = 1013 \frac{L}{l} . \tag{6}$$

Der so bestimmte Druck liegt in der Nähe des höchsten Drucks, bei welchem überhaupt unter den gegebenen Verhältnissen noch



Die Abhängigkeit der Verzögerung vom Luftdruck bei atmosphärischer Luft. Die Punkte, bei denen τ_{min} ein Minimum wird, sind mit Kreisen bezeichnet.

Fig. 14.

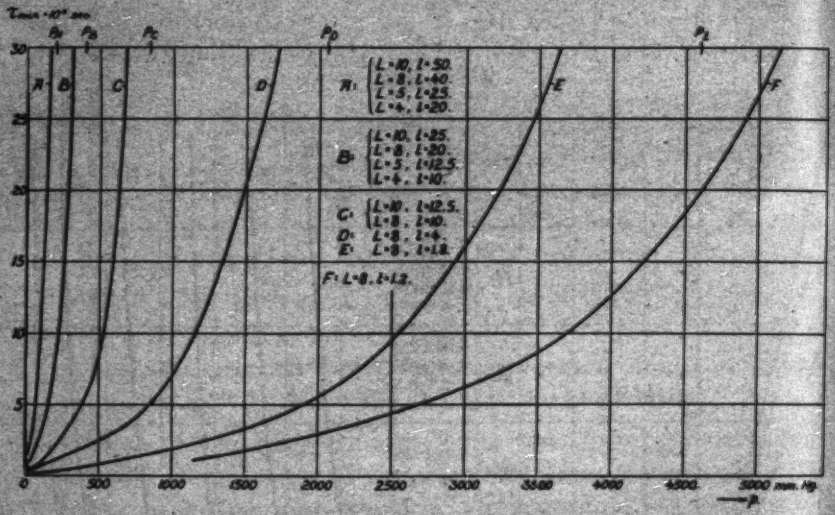
ein Funke in dem untersuchten Funkenraum entstehen kann. Man muß daher annehmen, daß die Minimalverzögerung hier verhältnismäßig sehr große Werte annimmt, oder auf andere Weise ausgedrückt, daß $\tau_{min} \to \infty$ für $p \to P$. Diese Beziehung scheint in allen untersuchten Fällen erfüllt zu werden.

Alle (p, τ_{min})-Kurven haben das gemeinsam, daß τ_{min} bei höherem Drucke mit abnehmendem Drucke erst stark abnimmt,

dann weniger und weniger, bis die Verzögerung bei einem gewissen Drucke, der ungefähr bei

$$p' = 25\,\frac{L}{l}\ \text{mm Hg} \tag{6'}$$

liegt, ihren absolut niedrigsten Wert erreicht. Sinkt der Druck unter einen Wert, der bei den bisher ausgeführten Versuchen



Die Abhängigkeit der Verzögerung vom Luftdruck bei atmosphärischer Luft. Die durch den Versuch bestimmten Punkte selbst sind nicht eingezeichnet. Die Figur hat nur den Zweck, einen Überblick über den allgemeinen Verlauf der (p, τ_{min})-Kurven zu geben.

Fig. 15.

in der Nähe von 2 mm Hg liegt, so steigt die Verzögerung sehr stark, bis sie zwischen 0,1 und 0,2 mm Hg so große Werte erreicht, daß sie außerhalb des Meßbereiches fallen.

In Fig. 14 sind die Punkte, in denen τ_{min} ein Minimum hat, mit einem Kreise bezeichnet, und in der folgenden Tabelle sind die einander entsprechenden Werte von p' und τ_{min} zusammengestellt. Doch sind diese Werte nur als vorläufig orientierend anzusehen.

Parallel mit dem eigentümlichen Verlaufe der (p, τ_{min})-Kurven geht eine entsprechende auffällige Veränderung im Aussehen des Funkens vor sich. Um diese zu veranschaulichen, ist in Fig. 18 (Tafel III) und Fig. 19 (Tafel IV) eine mit S be-

Tabelle 1.

Minimumswerte der Minimalverzögerung.

Kurve	*A*	*B*	*C*	*D*	*E*
L/l	5	2,5	1,25	0,5	0,225
p' (mm Hg)	5	10	20	50	111
$p' L/l$	25	25	25	25	25
$10^8 \tau_{\text{min min}}$ sec	1,6	0,9	0,6	0,4	0,2

zeichnete Reihe von Photographien abgebildet, die bei verschiedenem Drucke in dem in Fig. 18 gezeigten Behälter aufgenommen worden sind. Die Primärfunkenlänge war $L = 5$ mm, der kleinste Elektrodenabstand (Funkenlänge) bei dem photographierten Funken 6 mm (Durchmesser der Elektrodenkugeln 10 mm). Die Aufnahme wurde übrigens mit der in Fig. 2 dargestellten Anordnung so gemacht, daß der Behälter Fig. 18 an die Stelle g_2 kam und g_1 kurz geschlossen wurde. Die Zahlen unter den Bildern geben den Druck in mm Hg an. Bei Drucken von 6 mm und darunter war die Lichtintensität so gering, daß ein einziger Funke kein genügend kräftiges Bild gab; es wurden daher in diesem Falle mehrere Funkenaufnahmen auf derselben Platte gemacht; die eingeklammerten Zahlen geben die Zahl der Funken an.

Fig. 18 (Tafel III) und Fig. 19 (Tafel IV) zeigen, daß der Funke bei Atmosphärendruck ganz dünn und scharf ist und den kürzesten Weg zwischen den zwei Elektroden nimmt. Mit abnehmendem Drucke wird der Funke breiter und verschwommener, folgt aber noch bis 100 mm Hg dem kürzesten Wege zwischen den Elektroden. Bei 52 mm Hg fängt das an nicht mehr der Fall zu sein; der Funke wird schief und ist geometrisch nicht gut definiert. Diese Tendenz wird stärker und stärker, je mehr der Druck abnimmt. Bei $p = 14{,}8$ wird es deutlich, daß der Funke kein Bestreben mehr hat, den kürzesten Weg zwischen den Elektroden einzuschlagen, ebenso wird sein „Volumen" verhältnismäßig sehr groß. Bei noch geringerem Drucke wird es ganz deutlich, daß der Funke sogar längere Wege bevorzugt und desto längere, je kleiner der Druck wird. Der längere Weg kommt auf die Weise zustande, daß der Ausgangspunkt des Funkens auf der Kathode weiter und weiter von der Anode abrückt, je tiefer der Druck sinkt. Das ist sehr deutlich bei einem Drucke von 4 und 6 mm zu sehen.

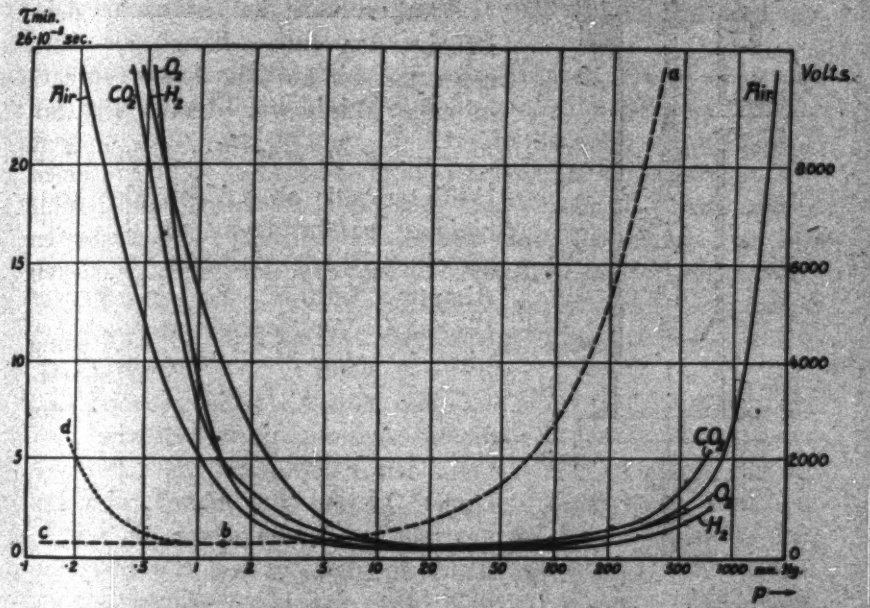
Bei 2,5, 1,5 und 0,9 mm Druck liegt der Ausgangspunkt auf der Kathode so weit von der Funkenbahn selbst entfernt, daß er nicht mehr auf die Photographie gekommen ist; dasselbe gilt für die zwei in Fig. 19 (Tafel IV) wiedergegebenen Photographien, die einem Drucke von 0,6 und 0,31 mm Hg entsprechen. Um dies direkt zu zeigen, ist bei dem Versuche von 0,85 mm Hg ein Ebonitrohr über den obersten Teil der Kathode geschoben (*E'* in Fig. 18) und das betreffende Bild in kleinerem Maßstab aufgenommen worden, so daß beides, Funkenbahn sowohl als das untere Ende des Ebonitrohres auf das Bild kam. Es zeigt sich dabei, daß das stärkste Kathodenlicht von der Messingstange gleich unter dem Ebonitrohr ausgeht, so weit wie überhaupt möglich von der Anode entfernt. Bei noch geringerem Drucke ist der ganze Behälter mit Licht gefüllt. Charakteristisch ist, daß selbst bei dem niedrigsten untersuchten Drucke ein verhältnismäßig kräftiges Licht von der nächsten Umgebung der Anodenkugel ausgeht.

Es liegt nahe, die Verhältnisse hier, wo eine hohe Spannung plötzlich an die Funkenstrecke gelegt wird, mit denen zu vergleichen, wo die Spannung verhältnismäßig langsam bis zum Durchschlagswert ansteigt.

Auf Fig. 18 (Tafel III) und Fig. 19 (Tafel IV) ist daher in der mit *P* bezeichneten Reihe eine Serie von Bildern gezeigt, die unter den zuletzt genannten Verhältnissen aufgenommen ist. Die untersuchte Funkenstrecke war hier mit der Elektrisiermaschine direkt in Serie geschaltet. Die Zahlen unter den Bildern geben, ebenso wie bei der Reihe *S*, den Luftdruck in mm Hg, während die eingeklammerten Zahlen die Anzahl der Sekunden angibt, während welcher die Spannung aufrecht erhalten worden ist. Die Entladung selbst war in der Regel intermittierend.

Ein Vergleich zwischen den *P*- und *S*-Reihen zeigt, daß in den beiden Fällen ein sehr großer Unterschied in dem Charakter der Entladung besteht. Die *P*-Reihe ist, wenigstens bis herunter zu einem Drucke von 0,3 mm Hg, durch ein stark ausgeprägtes und sehr kräftiges Kathodenlicht charakterisiert. Man hat den unmittelbaren Eindruck, daß die Entladung in den zwei Fällen auf recht verschiedene Weise zustande kommt. Wir werden im zweiten Teile dieser Abhandlung näher auf diese Verhältnisse eingehen.

Es liegt gleichfalls nahe, die in Fig. 16 gezeigte (p, τ_{min})-Kurve für atmosphärische Luft mit der zu demselben Elektrodenabstand gehörigen (p, V)-Kurve zu vergleichen, wo V die Funkenspannung bedeutet. Ein solcher Vergleich ist in Fig. 16 ausgeführt, wo die (p, V)-Kurve mit $a\ b\ c$ bezeichnet ist, während das Stück $b\ d$ den Verlauf zeigt, den die (p, V)-Kurve nehmen würde, wenn die Elektroden flach und parallel



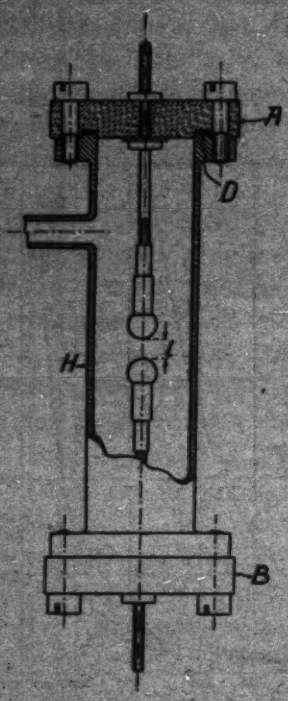
Die Abhängigkeit der Verzögerung vom Luftdruck für atmosphärische Luft, Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure. Die punktierte Linie, wozu als Ordinaten die auf der rechten Seite angegebenen Spannungen gehören, stellen die Funkenspannungen als Funktion vom Luftdruck für atmosphärische Luft dar. $L = 8$ mm, $l = 4$ mm.

Fig. 16.

wären und der Funke gezwungen wäre, den kürzesten Weg zwischen diesen zu nehmen. Man sieht, daß die (p, τ_{min})-Kurven und die (p, V)-Kurven bei hohen Drucken bis herunter zum Minimum in der Hauptsache denselben allgemeinen Verlauf nehmen. Aber der Wert von p bei welchem V ein Minimum wird, ist viel tiefer als der, bei dem τ_{min} seinen Minimalwert hat.

Bei Drucken, die unter dem Minimum liegen, ist dagegen der Verlauf der zwei Kurven ein ganz verschieeren.dDie

(p, V)-Kurve) bleibt, wie bekannt, bei den vorliegenden Verhältnissen auf dem kleinen Minimumswert. Die (p, τ_{min})-Kurve biegt dagegen bei diesem geringen Drucke stark nach aufwärts, so daß τ_{min} sehr schnell so große Werte erreicht, daß sie mit der hier benutzten Methode nicht gemessen werden konnten.



Funkenbehälter für höhere Drucke. *H* Messingrohr. *A* und *B* Ebonitplatten. *D* Gummiring zur Dichtung.

Fig. 17.

Außer von der Art und dem Drucke der Luft, hängt die Verzögerung, wie aus Fig. 14 hervorgeht, in erster Linie von dem Verhältnis $f = \frac{L}{l}$, d. h. von der elektrischen Feldintensität ab. Nach den bisherigen Erfahrungen gilt als allgemeine Regel, daß für eine bestimmte Luftart bei gegebenem Drucke die Verzögerung um so kleiner wird, je höher die Feldintensität ist.

Die Versuche zeigen auch, daß die Verzögerung im wesentlichen nur von dem Verhältnis der Funkenlängen L und l abhängt, dagegen nur wenig von der absoluten Länge. Es ist möglich, ja sogar wahrscheinlich, daß eine nähere Untersuchung mit der in Abschnitt 2 erwähnten, etwas verbesserten Versuchsmethode zeigen wird, daß auch die absolute Funkenlänge etwas Einfluß auf die Verzögerung hat und daß diese namentlich mit der Funkenlänge wächst. Der Unterschied ist aber, wenigstens für die hier behandelten Verhältnisse, nur gering. Bei den in Fig. 14 und 15 wiedergegebenen Kurven variiert das Verhältnis f wie folgt:

Kurve	*A*	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*
$f = \frac{L}{l}$	0,2	0,4	0,8	2	4,44	6,67

Die absoluten Werte von l und L sind auf den Zeichnungen selbst angegeben; sie variieren, namentlich was die Kurven *A*

und B betrifft, in weiten Grenzen. Ein Teil der Versuchspunkte ist in Fig. 14 eingezeichnet, aber bei weitem nicht alle, indem die Punkte an mehreren Stellen so dicht liegen, daß es nicht möglich wäre, sie auseinander zu halten. In keinem Falle fanden sich Abweichungen, die mit vollkommener Sicherheit bewiesen hätten, daß auch der absolute Wert der Funkenlänge eine etwas größere Rolle spiele. Doch deutet das vorliegende Material darauf hin, daß die Verzögerung mit der Funkenlänge wächst.

In Fig. 16 sind einige (p, τ_{min})-Kurven für Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure aufgetragen. Bei höherem Drucke scheint die Verzögerung in der Reihenfolge Kohlensäure, atmosphärische Luft, Sauerstoff, Wasserstoff, abzunehmen. Bei niedrigerem Drucke scheint sich das Verhältnis etwas anders zu gestalten. Im übrigen scheint das allgemeine Aussehen der (p, τ_{min})-Kurven für alle untersuchten Luftarten dasselbe zu sein. Die verwendeten Luftarten waren nicht vollkommen rein, sondern enthielten einige wenige Prozente fremder Bestandteile.

Bei niedrigem Drucke, wo die Funkenentladung nicht den kürzesten Weg nimmt, bestehen bei den vorliegenden Versuchen ein paar Fehlerquellen, die vielleicht etwas Einfluß auf den Verlauf der (p, τ_{min})-Kurven links vom Minimum haben. Es treten nämlich Ladungen an den Glaswänden auf; man muß daher einige Zeit zwischen den einzelnen Messungen verstreichen lassen. Aber selbst dann ist es nicht ganz sicher, ob der Fehler vollkommen vermieden ist. Außerdem waren die Elektroden nicht ihrer ganzen Länge nach so rein, wie das vielleicht wünschenswert gewesen wäre. Der wesentliche Verlauf der (p, τ_{min})-Kurven wird aber dadurch nicht geändert, weshalb eine nähere Untersuchung dieser Umstände auf eine spätere Gelegenheit verschoben wurde.

6. Die Funkenverzögerung bei unreiner Kathode.

Wenn die Kathode nicht rein ist — das Wort in der im Abschnitt 2 angegebenen Bedeutung gebraucht — so stellen sich die Verhältnisse ganz anders. *Die Funkenverzögerung ist dann im Gegensatz zu dem Verhalten bei reiner Kathode, abhängig von der Beschaffenheit und dem Zustande der Anodenoberfläche und von dem Ionisationszustande im Funkenraume. Die Ver-*

zögerung hat jedoch in diesem Falle keinen bestimmten Wert, sondern schwankt zwischen dem für die reine Kathode geltenden Wert τ_{min} bis hinauf zu einem durch die Versuchsbedingungen bestimmten Maximalwert, der oft vielemal größer ist als τ_{min}. Meistens liegt die Verzögerung in der Nähe des Maximalwertes.

Zur Beleuchtung dieser Verhältnisse sollen einige Versuche über Funkenverzögerung bei unreinen Elektroden mitgeteilt werden, die auch einiges Licht auf die im Abschnitt 4 behandelten Verhältnisse werfen.

A. *Verunreinigung der Elektroden mit einer Mischung von Benzin und Öl.*

Der erste Versuch wurde mit Benzin ausgeführt, das als „chemisch reines" gekauft worden war; das Öl, das wir benutzten, war hellgelbes, dünnflüssiges Uhrmacheröl. Die Verunreinigung wurde in der Weise vorgenommen, daß die vorher reinen Kugeln mit Hilfe einer Pipette durch einen oder mehrere Tropfen der Mischung benetzt wurden und etwa 10 Minuten so stehen blieben, bevor der Versuch ausgeführt wurde, damit das Benzin Zeit hatte zu verdampfen. Es wurden die folgenden drei Mischungen verwendet:

Nr. 1. Reines Benzin.

Nr. 2. 5 Tropfen Öl gemischt mit 10 ccm Benzin (etwa 0,9 Volumenprozent Öl).

Nr. 3. 25 Tropfen Öl gemischt mit 10 ccm Benzin (etwa 4,5 Volumenprozent Öl).

Bei Benetzung der Kathode mit diesen Mischungen von Benzin und Öl ergab sich folgendes:

$L = 5$ mm, $l = 0{,}5$ mm; die Anode unberührt, aber auf ihrem Platze gegenüber der Kathode.

Die Minimalverzögerung $\tau_{min} = 0{,}35 \times 10^{-8}$ Sek.

Die Kathode benetzt mit einem Tropfen der Mischung 1 $\tau =$ etwa $2{,}5 \times 10^{-8}$ Sek.

Die Kathode benetzt mit einem Tropfen der Mischung 2 $\tau = 4{,}6$ bis $6{,}3 \times 10^{-8}$ Sek.

Die Kathode benetzt mit einem Tropfen der Mischung 3 $\tau = 11$ bis 18×10^{-8} Sek.

Durch die Verunreinigung entsteht also eine sehr beträchtliche Extraverzögerung, aber es zeigte sich, daß diese Extra-

verzögerung einige Zeit braucht, um ihren vollen Wert zu erreichen (von 20 Minuten bis zu einer Stunde) und daß gleichzeitig die Anode während des Benetzungsprozesses auf ihrem Platz sein muß. *Der Grund hierfür ist,* wie wir später sehen werden, der, *daß selbst eine äußerst geringe Öl- oder Fettschicht auf der Anode verzögernd wirkt, falls die Kathode vorher gefettet ist.* Eine solche dünne Ölschicht wird nämlich durch Verdichtung des von der Kathode ausgehenden Benzindampfes auf der Anode niedergeschlagen.

Wenn die Anode ganz rein ist, z. B. geputzt und unmittelbar vor dem Versuch an ihren Platz gebracht wird, so bleibt die Verzögerung viel geringer als oben angegeben, aber doch bedeutend größer als τ_{min}.

Die Versuche mit Benzin sind sehr schwer auszuführen, da sein Dampf, wie gezeigt wurde, durch Niederschlag auf den Elektroden wirksame Öl- oder Fettschichten hervorruft.

Deshalb gingen wir später dazu über, die Elektroden mit einer Mischung von Äther und Öl zu benetzen.

B. *Benetzung der Elektroden mit einer Mischung von Äther und Öl.*

Der Äther wurde als reiner Äther bezogen; das Öl war dasselbe wie vorher. Es wurden die zwei folgenden Mischungen verwendet.

Nr. 4. 1 Tropfen Öl in 5 ccm Äther (0,36 Volumenprozent Öl).

Nr. 5. 10 Tropfen Öl in 5 ccm Äther (3,6 Volumenprozent Öl).

Es zeigte sich, daß reiner Äther keine Extraverzögerung gab, weder auf der Kathode noch auf der Anode.[1])

In Übereinstimmung damit, steht auch das weitere Ergebnis, daß die von der Benetzung der Kathode herrührende Verzögerung unabhängig davon war, ob die Anode bei der Einfettung in der Nähe war oder nicht.

a) Benetzung der Kathode allein (Anode rein).

Man fand hier folgendes:

1. $L = 5$ mm, $l = 0{,}5$ mm, $\tau_{min} = 0{,}35 \times 10^{-8}$ Sek.
   Die Kathode benetzt mit 1 Tropfen der Mischung 4
   $\tau = 0{,}9 \times 10^{-8}$ Sek.

1) Der Äther muß also als genügend reines Lösungsmittel für diesen Versuch betrachtet werden.

Die Kathode benetzt mit 1 Tropfen der Mischung 5
$\tau = 2{,}8 \times 10^{-8}$ Sek.

Die Kathode benetzt mit 3 Tropfen der Mischung 5
$\tau = 2{,}8 \times 10^{-8}$ Sek.

2. $L = 5$ mm, $l = 1{,}0$ mm, $\tau_{min} = 1{,}4 \times 10^{-8}$ Sek.

Die Kathode benetzt mit 3 Tropfen der Mischung 5
$\tau =$ etwa $4{,}6 \times 10^{-8}$ Sek.

3. $L = 5$ mm, $l = 2{,}0$ mm, $\tau_{min} = 4{,}5 \times 10^{-8}$ Sek.

Die Kathode benetzt mit 3 Tropfen der Mischung 5
$\tau = 11{,}0$—$16{,}5 \times 10^{-8}$ Sek.

Bei obigen Versuchen dauerte es gleichfalls einige Zeit, bis die Extraverzögerung ihre volle Größe erreicht hatte (10—20 Min.), dann aber blieb sie konstant, wenn nur die Anode rein war. So zeigten Bilder, die 2 Tage nach der Benetzung aufgenommen wurden, keine Änderung in der Größe der Verzögerung.

Als Beispiel, welch große Rolle die Reinheit der Anode spielt, mag folgendes angeführt werden: bei einem einzelnen Versuche mit benetzter Kathode und reiner Anode hielt sich die Verzögerung eine Stunde lang konstant auf $2{,}8 \times 10^{-8}$ Sek.; nach einer weiteren Stunde war sie auf $5{,}4 \times 10^{-8}$ Sek. gestiegen und nach einer halben Stunde auf 11×10^{-8} Sek., um hierauf wieder auf $2{,}8 \times 10^{-8}$ Sek. zu sinken, nachdem die Anode geputzt worden war.

Es zeigt sich also, *daß die Verunreinigung der Anode allein keine Extraverzögerung gibt, aber wenn die Kathode vorher unrein ist, wird die Extraverzögerung schon durch eine ganz außerordentlich geringe Verunreinigung der Anode bedeutend vergrößert.* Aus den angegebenen Zahlen für $l = 0{,}5$ mm folgt weiter, daß die Verzögerung innerhalb gewisser Grenzen unabhängig von dem Grade der Einfettung ist.

b) Benetzung der Anode allein (Kathode rein).

Man fand, wie schon erwähnt, keine Extraverzögerung irgendwelcher Art. Das wurde mehrere Male nachgeprüft, teils indem man die Anode einfettete und die Kathode rein ließ, teils indem man zuerst durch Benetzung von beiden Elektroden eine sehr starke Verzögerung hervorrief und nachdem diese bestimmt war, die Kathode reinigte, worauf die Minimalverzögerung zurückblieb.

c) Verunreinigung beider Elektroden.

Die Kathode wurde mit 1 oder öfters mit 3 Tropfen von Nr. 5 benetzt und gab für $L = 5$ mm und $l = 0{,}5$ mm die gewöhnliche Verzögerung $2{,}8 \times 10^{-8}$ Sek. Darauf wurde die Anode auf verschiedene Weise entweder mit reinem Benzin oder mit 1 Tropfen Nr. 4 bis 3 Tropfen Nr. 5 benetzt; die Verzögerung stieg dann jedesmal auf ungefähr $16{,}5 \times 10^{-8}$ Sek., um nach Reinigung der Anode auf $2{,}8 \times 10^{-8}$ Sek. oder nach Reinigung der Kathode auf die Minimalverzögerung $0{,}35 \times 10^{-8}$ Sek. zurückzugehen. Der schließliche Wert der Extraverzögerung herrührend von unreiner Kathode hält sich im Verlauf der Zeit konstant (nachgewiesen für einen Tag), aber es braucht etwas Zeit, bis die Verzögerung ihren vollen Wert erreicht (20—40 Min.), ohne daß es möglich gewesen wäre, irgendeine Regelmäßigkeit darin zu finden. Es scheint aber, daß eine sehr geringe Verunreinigung der Anode (1 Tropfen Nr. 4) längere Zeit braucht um sich geltend zu machen, als eine starke Einfettung.

Aus obigen Versuchen geht weiter hervor, daß die Extraverzögerung herrührend von Anodenverunreinigung innerhalb weiter Grenzen von dem Grade der Anodenverunreinigung unabhängig ist, indem der volle Wert schon bei sehr geringer Einfettung zustande kommt und dann konstant bleibt, selbst wenn die Verunreinigung bedeutend verstärkt wird.

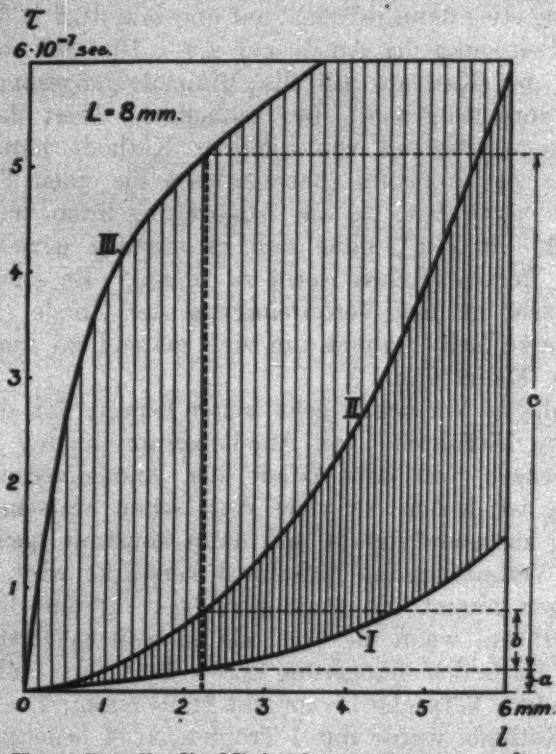
Dagegen nimmt die Anodenverzögerung nur dann ihren vollen Wert an, wenn die Kathode so weit gefettet ist, daß die volle Kathodenverzögerung $2{,}8 \times 10^{-8}$ Sek. eintritt, was aus folgendem Versuche hervorgeht ($L = 5$ mm, $l = 0{,}5$ mm):

Die Kathode wurde mit 1 Tropfen Nr. 4 benetzt und gab damit die früher angegebene Verzögerung von $0{,}9 \times 10^{-8}$ Sek. Hierauf wurde die Anode mit 1 Tropfen Nr. 4 benetzt und die Verzögerung stieg auf $1{,}8 \times 10^{-8}$ Sek. Die Einfettung der Anode wurde nun allmählich bis zu 3 Tropfen Nr. 5 verstärkt, aber die Verzögerung hielt sich konstant auf $1{,}8 \times 10^{-8}$ Sek., um wieder auf $0{,}9 \times 10^{-8}$ Sek. zu sinken, als die Anode schließlich gereinigt wurde.

Schon bei $L = 5$ mm und $l = 1$ mm ist die volle Anodenverzögerung so groß, daß das A_2-Bild auf der photographischen Platte ausbleibt. Es konnte nur konstatiert werden, daß die Verzögerung größer als 25×10^{-8} Sek. war.

Außer den genannten Versuchen wurde noch eine große Zahl anderer gemacht, die alle die obigen Ergebnisse bestätigen.

Es geht daraus hervor, daß während die Verzögerung für reine Kathoden τ_{min} in jedem einzelnen Falle einen ganz bestimmten Wert hat, dies bei der Verzögerung, die man mit



Kurve I stellt die Minimalverzögerung τ_{min} dar,
Kurve II die Maximalverzögerung τ_{II} bei vollkommen reiner Anode,
Kurve III die einem gewissen Verunreinigungsgrad der Kathode entsprechenden Verzögerung τ_{III} bei unreiner Anode.

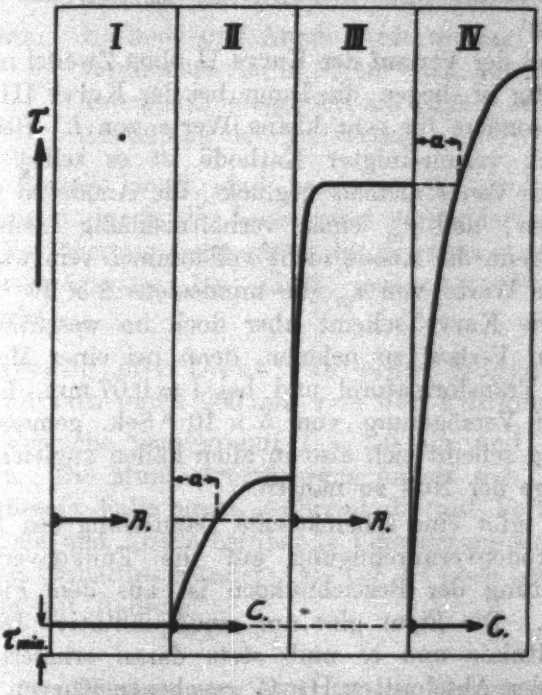
Fig. 20.

unreinen Kathoden erhält, nicht der Fall ist. Die Verhältnisse sind hier recht verwickelt und man kann nicht sagen, daß sie schon in allen Einzelheiten geklärt wären, wozu unter anderem auch der Umstand beiträgt, daß die Verzögerungen, namentlich wenn Kathode und Anode beide verunreinigt sind, in der

Regel so groß sind, daß sie außerhalb unseres gegenwärtigen Meßbereiches liegen.

Wir wollen jedoch mit Hilfe der schematischen Figuren 20 und 21 eine Übersicht über die erreichten qualitativen Ergebnisse geben.

In Fig. 20 stellt Kurve I die Minimalverzögerung τ_{min} dar, Kurve II die größte Verzögerung τ_{II}, die bei Verunreinigung



Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Verzögerung von der Verunreinigung der Elektroden. Die mit *A* und *C* bezeichneten Pfeile geben den wachsenden Verunreinigungsgrad der entsprechenden Anode oder Kathode an; in dem halbkreisförmigen Ausgangspunkt ist die betreffende Elektrode ganz rein.

I. Kathode rein; II. Anode rein; III. Kathodenverunreinigung konstant = *a*; IV. Anodenverunreinigung konstant.

Fig. 21.

der Kathode erreicht werden kann, wenn die Anode vollkommen rein ist. Kurve III endlich die größte Verzögerung τ_{III}, die mit verunreinigter Anode bei einer bestimmten Verunreinigung

der Kathode erreicht werden kann. Also: bei reiner Kathode wird die Verzögerung immer durch Kurve I gegeben; bei reiner Anode liegt sie immer zwischen den Kurven I und II; wenn die Verunreinigung einen bestimmten Wert nicht übersteigt, liegt die Verzögerung immer zwischen III und I. Es geht aus den Figuren hervor, daß das Verhältnis τ_{III}/τ_{min} namentlich bei kleinen Werten der Funkenlänge l sehr große Werte annimmt, während das Verhältnis τ_{II}/τ_{min} ungefähr zwischen 2 und 4 liegt.

Während der Verlauf der Kurve II ohne Zweifel im großen ganzen richtig ist, liegen die Dinge bei der Kurve III viel unsicherer, besonders für sehr kleine Werte von l. Bei einigermaßen stark verunreinigter Kathode ist es selbst für sehr kleine Werte von l niemals geglückt, die Anode so wenig zu verunreinigen, daß τ_{III} einen verhältnismäßig kleinen Wert annahm. Wenn die Anode nicht vollkommen rein war, erhielt man immer Werte von τ_{III} die mindestens 2×10^{-7} Sek. betrugen. Die Kurve scheint aber doch im wesentlichen den angegebenen Verlauf zu nehmen, denn bei einer Meßfunkenstrecke in Transformatoröl und bei $l = 0{,}07$ mm, $L = 5$ mm wurde eine Verzögerung von 5×10^{-8} Sek. gemessen. Die Verzögerung scheint sich also in allen Fällen zugleich mit der Funkenlänge der Null zu nähern.

Fig. 21 gibt eine schematische Darstellung des Einflusses der Elektrodenverunreinigung auf die Funkenverzögerung. Die Bedeutung der Bezeichnungen ist aus dem Figurentext zu ersehen. Die Figur gibt nur eine qualitative Darstellung der Verhältnisse und es muß stets daran erinnert werden, daß die in den Abschnitten II—IV gegebenen Kurven Maximalwerte der Verzögerung unter den gegebenen Bedingungen darstellen. Unter besonderen Verhältnissen, z. B. bei starker Ionisation, kann die Verzögerung, wie wir gleich sehen werden, in allen Fällen heruntergehen, manchmal bis zum Werte τ_{min}, aber nie darunter.

C. *Der Einfluß der Ionisation bei unreiner Kathode.*

a) Ionisierung mit einem Radiumpräparate, das unmittelbar unter der Funkenstrecke angebracht ist.

Die Minimalverzögerung ändert sich, wie schon gesagt, durch Ionisierung nicht. Dagegen wird die durch Ver-

unreinigung hervorgerufene Verzögerung durch Ionisierung verkleinert, wie aus folgendem Beispiel hervorgeht:

$$L = 5 \text{ mm}.$$

$l = 0{,}5$ mm. Anode rein. Kathode unrein. Verzögerung vermindert von $2{,}8 \times 10^{-8}$ Sek. auf $1{,}8 \times 10^{-8}$ Sek.

$l = 2{,}0$ mm. Anode rein. Kathode unrein. Verzögerung vermindert von $13{,}5 \times 10^{-8}$ Sek. auf $6{,}3 \times 10^{-8}$ Sek.

$l = 0{,}5$ mm. Kathode und Anode beide unrein. Verzögerung vermindert von $13{,}5 \times 10^{-8}$ Sek. auf $2{,}5 \times 10^{-8}$ Sek. und wieder vergrößert auf $13{,}5 \times 10^{-8}$ Sek. nach Abstellung der Ionisierung.

Das Beispiel zeigt, daß besonders die großen Anodenverzögerungen durch die Ionisierung vermindert werden, indem die Verzögerung noch unter die zu reiner Anode gehörige Kathodenverzögerung bei nicht ionisierter Funkenstrecke heruntergeht.

b) Ionisierung mit Licht von einer Bogenlampe im Abstand von etwa 200 mm von der Funkenstrecke.

Die Versuche wurden mit $L = 5{,}0$ mm und $l = 2{,}0$ mm ausgeführt. Die Minimalverzögerung ändert sich, wie gesagt, auch in diesem Falle nicht, während die auf Verunreinigung von Kathode und Anode beruhende Verzögerung sich ungefähr im gleichen Verhältnisse ändert, wie bei der oben beschriebenen Ionisierung mit Radium.

7. Die Reinheit oder Aktivität der Elektroden.

Das Vorangehende führt naturgemäß zu der Frage: worauf beruht die Reinheit oder Aktivität der Elektroden? Die im vorstehenden mitgeteilten Ergebnisse zeigen, daß eine Metallelektrode — gleichgültig aus welchem Metalle — immer dann „rein" oder „aktiv" ist, d. h. als Kathode die Minimalverzögerung gibt, wenn sie unmittelbar vor der Funkenbildung sorgfältig mit vollkommen reinem Karborundumpapier geputzt wird. Ist dagegen eine Elektrode mit einer wenn auch nur dünnen Schicht von Öl, Fett oder ähnlichem überzogen, so verhält sie sich wie eine „unreine" und gibt in der Regel eine Verzögerung, die größer ist als die minimale.

Beruht dieser Unterschied darauf, daß durch das Putzen ganz reine Flächenelemente auf den Elektroden zum Vorschein kommen, die bei Verunreinigung bald mit einer dünnen Öl- oder Fettschicht bedeckt werden?

Oder beruht der Unterschied darauf, daß die scharfen Kanten oder Grate, die ohne Zweifel selbst bei feinem Karborundumpapier durch das Putzen entstehen, bei Verunreinigung durch Öl- oder Fettschichten „verschleiert" werden?

Diese zwei Erklärungsmöglichkeiten sind wohl die nächstliegendsten und für jede von ihnen können gewichtige Gründe angeführt werden. Eine nähere Behandlung dieser Frage wollen wir bis zum zweiten Teil dieser Arbeit verschieben; wir werden dagegen hier bestrebt sein, so weit als möglich experimentell zu entscheiden, ob es *reine Flächen* oder *scharfe Kanten* sind, worauf es ankommt.

Zuerst benutzten wir zur Klärung dieser Frage fein polierte Stahl- oder Nickelkugeln. Teils waren es Fahrradkugeln, teils auf verschiedene Weise polierte Stahl- und Nickelkugeln. Um die Kugeln von Fett- und Ölschichten zu reinigen, wurden sie teils mit reinem Wasser oder verdünntem Kaliumhydroxyd, teils mit reinem Äther gewaschen, in dem sie mehrere Tage blieben.

Das Ergebnis der verschiedenen Versuche war im wesentlichen das folgende:

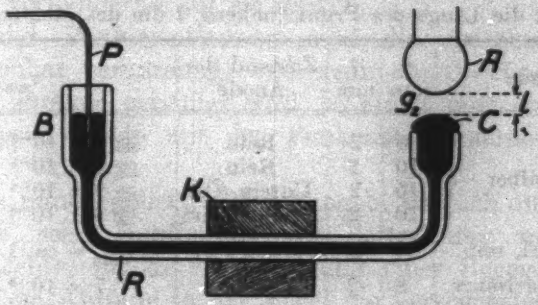
Die *blankpolierten Kugeln* benahmen sich im wesentlichen wie karborundumgeputzte Kugeln, die mit Öl verunreinigt waren, also wie unreine Elektroden. Jedoch ist die „Unreinheit" der blankpolierten Kugeln nicht ganz so stabil wie die der karborundumgeputzten, mit Öl verunreinigten Kugeln. Die Verzögerung nähert sich im ersten Falle häufiger dem Minimalwerte als im zweiten. Im Zusammenhang damit steht auch, daß die Extraverzögerung bei den blankpolierten Elektroden weit leichter durch Bestrahlung mit ultraviolettem Lichte zum Verschwinden gebracht wird, als bei den mit Öl verunreinigten Elektroden.

Die Versuche mit den blankpolierten Kugeln deuten also darauf hin, daß die scharfen Kanten das bestimmende sind; jedoch kann man die Möglichkeit nicht ganz von der Hand weisen, daß sich selbst nach sorgfältigster Reinigung noch minimale Spuren von Fett oder ähnlichem auf den polierten

Kugeln befinden. Gegen eine solche Annahme spricht allerdings die große Empfindlichkeit der polierten Elektroden für die Wirkungen des ultravioletten Lichtse.

Ein anderer Einwand, der gegen die Verwendung polierter Kugeln in diesem Zusammenhang gemacht werden kann, ist der, daß wegen der Kristallstruktur immer auch auf der feinst polierten Metallfläche doch Diskontinuitäten vorhanden sein werden. Die Oberfläche wäre demnach nicht ganz frei von „Kanten".

Veranlaßt durch diese Schwierigkeiten und Bedenken haben wir den unten beschriebenen Versuch mit flüssigen Elektroden angestellt, bei dem man auf alle Fälle eine Oberfläche hat, die so „glatt" ist wie man sie überhaupt herstellen kann.



Versuchsanordnung für Flüssigkeitskathoden; die Figur zeigt die Verhältnisse bei Quecksilberkathoden; bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure als Kathode ging die Zuleitung durch die ganze Länge des Rohres *R* bis nahe zu der Flüssigkeitsoberfläche *C*.
Die Höhe der Klammer *K*, worin das Rohr *R* eingespannt ist, kann mikrometrisch eingestellt werden.

Fig. 22.

Die flüssige Elektrode war immer Kathode und die Versuche wurden mit Hilfe der in Fig. 22 gezeigten Anordnung ausgeführt. Als Flüssigkeit wurde teils Quecksilber, teils verdünnte Schwefelsäure verwendet. Das Quecksilber wurde vor dem Gebrauch von Fett gereinigt, indem es zu wiederholten Malen in Form von kleinen Tropfen durch ein 400 mm hohe Schicht einer starken Lösung von Kaliumhydroxyd und darauf durch reines Wasser fiel. Das Rohr *R* wurde vor dem Gebrauche sorgfältig außen und innen von Fett und dergl. gereinigt.

Endlich ließ man einige Zeit vor jeder Versuchsreihe die Flüssigkeit (Quecksilber oder verdünnte Schwefelsäure) durch das Rohr laufen, indem es bei B eintrat und über den Rand bei C auslief. Eventuelle minimale Reste von Fett oder dergl. auf dem Rohrrand bei C, die sonst die Oberfläche bei C hätten verunreinigen können, wurden auf diese Weise entfernt. Auf entsprechende Weise wurde die Oberfläche von C nach *jeder* Funkenentladung erneuert, wenn nicht das Gegenteil ausdrücklich bemerkt ist.

Die flüssigen Kathoden verhielten sich in allen Fällen gerade so wie die polierten Stahlkugeln. Einige von den erhaltenen Ergebnissen seien in unten stehender Tabelle angegeben.

Tabelle 2.

L ist die Länge des Primärfunkens, l die des Meßfunkens.

Kathode	L mm	l mm	Zustand der Anode	τ_{max}
Quecksilber	5	2	Rein	$\geqq 9 \times 10^{-8}$ Sek.
	10	2	Rein	$\geqq 4 \times 10^{-8}$ „
	10	2	Unrein (Öl)	$\geqq 9 \times 10^{-8}$ „
	10	2	Amalgamiert	$\geqq 9 \times 10^{-8}$ „
Messingkugel, rein	10	2		$= \tau_{min} =$ ca. $1{,}4 \times 10^{-8}$ Sek.
Verd. Schwefelsäure	8	2	Rein	7×10^{-8} Sek.
Messingkugel, rein	8	2		$= \tau_{min} =$ ca. $1{,}7 \times 10^{-8}$ Sek.

Die unter τ_{max} angeführte Verzögerung ist die größte Verzögerung, die wiederholt mit ungefähr demselben Werte gemessen wurde. Dazwischen kommen aber Verzögerungen vor, die bedeutend kleiner sind, aber immer noch größer als der zu den betreffenden Werten von L und l gehörige Wert von τ_{min}. Zur Kontrolle wurde beide Male der Wert dieser letzten Größe gemessen, indem an das Rohrende bei C eine, mit Karborundum geputzte Messingkugel angebracht wurde, die in direkter Berührung mit der Flüssigkeit stand. Die Funkenlänge l reichte dann von dieser Kugel bis zur Anodenkugel A. Die so gefundenen Werte von τ_{min} weichen nicht meßbar von den gewöhnlichen ab.

Man muß genau darauf achten, daß kein Messingkorn oder ähnliches von der Anode A auf die Flüssigkeitsoberfläche

herunter fällt. Ist das der Fall, so geht die Verzögerung fast immer auf τ_{min} herunter.

Bei verdünnter Schwefelsäure war vielleicht die Möglichkeit vorhanden, daß die Funkenbildung nicht zwischen der Flüssigkeitsoberfläche und der Anode zustande kam, sondern daß der Funke von dem Zuleitungsdrahte, der 1—2 mm unter der Flüssigkeitsoberfläche bei *C* endete, direkt zur Anode übersprang. Eine Untersuchung des Funkens mit einem schwach vergrößernden Mikroskop zeigte indessen mit Sicherheit, daß die Funkenbildung von der Flüssigkeitsoberfläche ausging.

Unter der Funkenentladung wird die Flüssigkeitsoberfläche deformiert, indem sich die Mitte ein wenig hebt. Diese Deformation geht aber sicher so langsam vor sich, daß sie für die Größe der Verzögerung keine Rolle spielt; sie müßte ja sonst auch vermindernd auf sie wirken.

Bei jeder Funkenentladung wird die Quecksilberoberfläche erkennbar verunreinigt und wenn die Oberfläche nicht nach jedem Funken gereinigt wird, so erhält man eine bis zu einem gewissen Grade mit der Funkenzahl wachsende Verzögerung.

Wie bei reinen polierten Metallkugeln ist auch die Flüssigkeitskathode sehr empfindlich für Bestrahlung mit ultraviolettem Lichte, indem die Strahlung einer Bogenlampe in ungefähr 20 cm Abstand in der Regel die Verzögerung auf τ_{min} herunter bringt.

Dieser Versuch mit Flüssigkeitskathoden deutet also mit Bestimmtheit darauf hin, daß es die *scharfen Kanten* sind, auf die es ankommt und nicht die *reinen Flächen*.

Andererseits zeigt es sich, daß die Benetzung einer reinen (mit Karborundum geputzten) Messingkathode mit reinem Wasser die Verzögerung *nicht* vergrößert, die auch nach der Benetzung nur gleich τ_{min} ist. Wir kommen im zweiten Teil dieser Arbeit auf diese Frage zurück.

8. Die durch die Funken selbst verursachten Änderungen der Elektrodenoberflächen. Der Hertz-Effekt.

a) Die Wirkungen der Funkenentladungen auf reine Elektroden.

Es zeigt sich, daß die Funkenentladungen selbst „verunreinigend“ oder „verzögernd“ auf die vorher reinen Kathoden

wirken. Die Wirkung des Funkens selbst ist jedoch in der Regel nicht groß, wenn man die in Fig. 2 angegebene Anordnung verwendet. Das beruht jedenfalls zum Teil darauf, daß bei der erwähnten Anordnung die Elektrizitätsmenge, die durch die Funkenstrecke geht, nur gering ist.

Man kann die durch die Funkenentladung selbst verursachte Funkenverzögerung auf folgende Weise untersuchen: Zuerst wird die Minimalverzögerung τ_{min} mit „reiner" Kathode bestimmt; dann läßt man — ohne etwas an der Anordnung zu ändern und ohne die Elektroden zu putzen — auf übliche Weise n-Funkenentladungen hintereinander zustande kommen, indem man zwischen den aufeinander folgenden Funken so viel Zeit vergehen läßt, daß die zur Platte P gelangende Ladungen sich über den Shunt R ausgleichen können. Hierauf mißt man die Verzögerung τ_n. Die Extraverzögerung $\tau_g = \tau_n - \tau_{min}$ wächst im allgemeinen etwas mit der Funkenzahl n, aber nicht stark. Das Ergebnis der ausgeführten Versuche war im wesentlichen folgendes.

Wenn l sehr viel kleiner ist als L, so daß τ_{min} klein ist, so wächst τ_g so langsam mit n, daß ein direkter Nachweis schwierig ist, unter anderem deshalb, weil die Elektroden auch ohne Funkenbildung bei längerem Stehen an der Luft verunreinigt werden können. Bei größeren Werten von l — z. B. $l = 0{,}8\,L$ bis $l = 1{,}0\,L$ — ist es dagegen leicht nachzuweisen, daß τ_g mit n wächst, wenn die Elektroden mit feinem Karborundumpapier geputzt sind. Eine genaue Zahl kann nicht gegeben werden; aber τ_g kann z. B. für $n = 25$ ebensogroß werden wie τ_{min}, so daß die gesamte Verzögerung verdoppelt wird. Bei grobgeputzten Elektroden sind bei den angegebenen Verhältnissen in der Regel mehrere hundert Funken nötig, um einen sicher nachweisbaren Wert von τ_g zu erreichen.

Die genannte Meßmethode ist jedoch zur Bestimmung der Extraverzögerung τ_g nicht besonders gut geeignet, indem diese erst dann große Werte annimmt, wenn τ_{min} so groß ist, daß es nicht mehr in den Bereich fällt, innerhalb dessen wir gegenwärtig einigermaßen genaue Messungen machen können. Wir wollen daher kurz ein anderes Verfahren zur Klärung dieses Verhältnisses erwähnen, nämlich die von H. Hertz[1])

1) H. Hertz, Wied. Ann. 31. S. 983—1000. 1887.

bei der Entdeckung der photoelektrischen Wirkung des ultravioletten Lichtes benutzte Anordnung. Diese besteht im wesentlichen aus einem Funkeninduktor, dessen Funkenstrecke nebst zugehörige Elektroden der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ausgesetzt werden kann, z. B. durch einen elektrischen Funken oder einen Lichtbogen. Wie in der Einleitung erwähnt, wies Hertz nach, daß der Funke leichter zustande kommt, wenn die Elektroden (besonders die Kathode) mit ultraviolettem Licht bestrahlt werden, als wenn das nicht der Fall ist. Andere Forscher haben nachgewiesen, daß es nur die Kathode ist, auf die es dabei ankommt und daß die Wirkung darauf beruht, daß das ultraviolette Licht Elektronen auf der Kathodenoberfläche frei macht. Endlich hat E. Warburg[1]) gezeigt, daß es nicht die Funkenspannung, sondern die Funkenverzögerung ist, die unter dem Einflusse des elektrischen Lichtes heruntergeht. Diese Auffassung stimmt gut mit dem Hertzschen Versuch überein, nach dem eine Verminderung der Funkenverzögerung bei dem kurzen Spannungsstoße des Funkeninduktors eine Vergrößerung der erreichbaren Funkenlänge bewirkt.

Nun ist inzwischen im vorstehenden nachgewiesen worden, daß die Funkenverzögerung bei *reiner* Kathode so klein ist, wie sie überhaupt sein kann und daß ihr Wert durch die Bestrahlung mit ultraviolettem Licht nicht vermindert wird. Da der von Hertz beobachtete Effekt nach dem obigen ohne Zweifel darauf beruht, daß die Funkenverzögerung heruntergeht, so bleibt keine andere Möglichkeit, als daß die von Hertz und anderen Forschern benutzten Elektroden nicht in dem hier gebrauchten Sinne „rein" waren. Über diese Frage sagt Hertz:[2]) „Die Pole müssen rein und glatt sein, sind sie verunreinigt oder durch langen Gebrauch stark korrodiert, so versagt wohl die Wirkung." In direktem Widerspruch mit unserer Annahme hebt Hertz also hervor, daß die Elektroden gerade *rein* sein müssen, um den besagten Effekt mit Sicherheit hervorzubringen. E. Wiedemann und H. Ebert[3]) die zuerst nachwiesen, daß die Bestrahlung der Kathode allein

1) E. Warburg, Wied. Ann. **59**. S. 1—16. 1896; **62**. S. 385—395. 1897.

2) H. Hertz, a. a. O. S. 987.

3) E. Wiedemann u. H. Ebert, Wied. Ann. **33**. S. 241—264. 1888.

das wirksame ist, äußern sich nicht über die Reinheit der von ihnen benutzten Elektroden, die aus 8 mm-Platinkugeln bestanden; aber aus der Versuchsbeschreibung geht hervor, daß eine Reinigung höchstens ausnahmsweise nach einer großen Zahl von Funken vorgenommen worden war. Es besteht also kein Zweifel, daß die Elektroden im letzteren Falle im allgemeinen durch die vorausgehenden Entladungen oder vielleicht auch auf andere Weise verunreinigt waren. Die von Hertz gegebene Beschreibung des äußeren Zustandes seiner Kugeln, deutet eigentlich auch nicht darauf hin, daß sie das gewesen sind, was wir rein nennen. Um diese Frage zu entscheiden haben wir mit der Hertzschen Anordnung eine Reihe von Versuchen gemacht, wovon wir im folgenden einiges berichten wollen.

Die Funkenelektroden waren Metallkugeln von 10 mm Durchmesser. Die Elektroden waren bei Beginn des Versuches rein, mit Karborundum geputzt. Der Elektrodenabstand l' wurde anfangs so groß genommen, daß man sicher keinen Funken erhielt; dann wurde der Funkeninduktor in Gang gesetzt und der Elektrodenabstand ganz langsam verkleinert, bis sich bei $l' = l_{max}$ der erste Funke zeigte. In der Regel erfolgte nur einer oder einige wenige in dieser Stellung. Erst wenn l' weiter verkleinert wurde bis l_1, traten weitere Funken auf. Selbst in dieser neuen Stellung wurden die Funken nach einer Weile wieder seltener und hörten zuletzt ganz auf. Um dann wieder Funken zu erhalten, mußte der Elektrodenabstand weiter vermindert werden. Dieser Prozeß konnte sich mehrere Male wiederholen, bis man zuletzt zu einem Elektrodenabstand l_{min} gelangte, bei welchem der Funkenübergang für eine sehr lange Zeit unverändert anhielt. Es liegt in der Natur der Sache, daß die Länge l_{min} nicht mit großer Genauigkeit bestimmt werden kann. Dagegen kann die Bestimmung von l_{max} mit großer Genauigkeit erfolgen.

Als Beispiel seien die bei einer Meßreihe beobachteten Elektrodenabstände angeführt:

$$l_{max} = 5{,}5 \text{ mm},$$
$$l_1 = 5{,}2 \text{ mm},$$
$$l_2 = 4{,}8 \text{ mm},$$
$$l_{min} = 3{,}5 \text{ mm}.$$

Wird die Kathode mit ultraviolettem Licht von einer Bogenlampe bestrahlt, so erhält man in allen Fällen Funken bis hinauf zu $l' = l_{max}$, selbst nach langem vorausgehenden Funkenübergang, aber unter keinen Umständen bei einem größeren Elektrodenabstand, auch nicht wenn die Elektroden rein, d. h. mit Karborundum geputzt sind.

Es zeigt sich auch hier, daß es nur darauf ankommt, daß die Kathode rein ist. Wenn das der Fall ist, so ist der Zustand der Anode ohne Einfluß.

Diese Versuche bestätigen also durchaus die Ergebnisse unserer früheren Untersuchungen und zeigen gleichzeitig, daß der Hertz-Effekt nicht zustande kommt, wenn man das anwendet, was wir eine „reine" Kathode nennen.

Aber die Versuche beweisen gleichzeitig, daß der Funkenübergang selbst die Elektroden in entschiedener Weise verunreinigt.[1]) Wenn diese Erscheinung hier stärker hervortritt als bei den früher beschriebenen Messungen, so liegt das hauptsächlich an folgenden zwei Umständen: 1. Die Verzögerungen sind bei den Versuchen mit der Hertzschen Anordnung, wo man mit der bei der gegebenen Spannung größten erreichbaren Funkenlänge arbeitet, an und für sich viel größer als bei den früheren Versuchen. 2. Die Elektrizitätsmenge, die bei jedem einzelnen Funken durch die Funkenstrecke geht, ist ebenfalls bedeutend größer als bei der Versuchsanordnung Fig. 2.

Den letztgenannten Umstand kann man teilweise durch einen mit der Funkenstrecke in Serie geschalteten Kondensator von ganz geringer Kapazität abändern, dessen Plattenabstand aber so groß sein muß, daß im Kondensator nicht Funken überschlägt. Hat man auf diese Weise die Funken geschwächt, so zeigt es sich — wie zu erwarten war — daß die Funkenzahl, die nötig ist, um die Verzögerung in einem bestimmten Verhältnis zu vergrößeren, um so größer wird, je kleiner die Kapazität des Kondensators ist. Wir können das vielleicht so ausdrücken, daß wir sagen, je kleiner die Kapazität, desto stabiler ist die Funkenbahn.

Es zeigt sich gleichfalls — in Übereinstimmung mit den

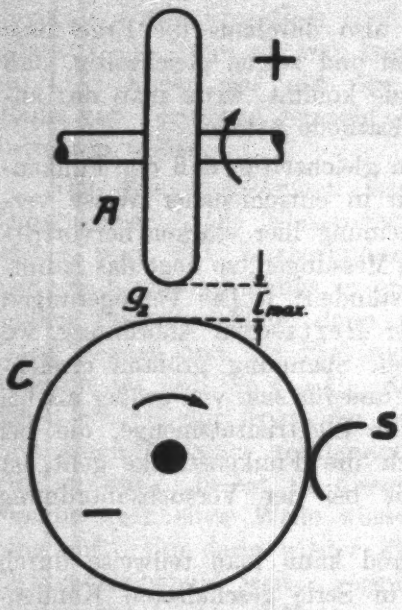
---

1) Auch eine ursprünglich reine Anode, die dem Funkenübergang ausgesetzt war, gibt, als Kathode verwendet, eine vergrößerte Verzögerung.

oben erwähnten Messungen — daß die Funkenbahn bei grob geputzter Kathode stabiler ist als bei fein geputzter.

Endlich zeigt es sich, daß die Stabilität für verschiedene Metalle verschieden ist, indem sie in der folgenden Reihenfolge größer wird: Blei, Zinn, Aluminium, Zink, Kupfer, Messing, Eisen, Platin, Nickel, Molybdän, Wolfram.

Nach dem vorhergehenden soll eine Funkenstrecke, bei welcher die Kathode beständig rein gehalten wird (mit Karborundum geputzt) immer einen Funken bei $l' = l_{max}$ geben und zwar unabhängig davon, ob die Kathode mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird oder nicht. Um diese Folgerung zu prüfen, benutzten wir die in Fig. 23 dargestellte Anordnung, bei der die Elektroden aus zwei rotierenden Messingscheiben A und C bestehen; die Kathode wird während des Rotierens ständig von einem Stück ziemlich groben Karborundumpapier S geputzt. Wird diese Funkenreihe in die Hertzsche Versuchsanordnung eingeschaltet, so zeigt es sich, daß die Funken ganz regelmäßig bei $l' = l_{max}$ überspringen, ganz unabhängig davon, ob die Kathode bestrahlt wird oder nicht. Eine Bestrahlung der Kathode mit ultraviolettem Licht hat in diesem Falle keinen Einfluß, weder auf die Funkenhäufigkeit noch auf die Größe der maximalen Funkenlänge. Der Zustand der Anode spielt auch hier keine Rolle.



Funkenstrecke mit rotierenden Elektroden. Anode A und Kathode C. Die Höhe der Anode ist mikrometrisch einstellbar. S Karborundumpapier.

Fig. 23.

Die Versuche über den Hertz-Effekt haben also unsere früheren Ergebnisse vollständig und in jeder Hinsicht bestätigt. Es ist damit gleichzeitig bewiesen, daß der Hertz-Effekt nicht auftritt, wenn die Kathode rein, d. h. mit Karborundum geputzt ist.

b) Wirkung der Funkenentladung auf unreine Elektroden.

Auf Elektroden, die mit Öl, Fett oder dergleichen verunreinigt sind, haben die Funkenentladungen selbst eine etwas andere Wirkung. Der Verlauf ist hier oft so: Beim ersten Funken hat die Verzögerung einen hohen Wert τ'. Wird die Verzögerung hierauf mit Hilfe einer neuen Entladung unmittelbar nach dem Durchgang des ersten Funkens gemessen, so wird die neue Verzögerung τ'' häufig bedeutend kleiner sein als τ' und oft nicht viel größer als τ_{min}. Läßt man dagegen eine längere Zeit zwischen den zwei Messungen verstreichen, so wird in den meisten Fällen, wenn die Elektroden nicht sehr unrein sind, τ'' nahe τ' liegen. Die alte Beobachtung, daß Funke Nr. 2 leichter zustande kommt als Funke Nr. 1 stimmt also für unreine Elektroden. Bei reinen Elektroden ist, wie wir soeben gesehen haben, das umgekehrte der Fall.

Die von dem ersten Funken bewirkte Verkleinerung der Verzögerung bei unreinen Kathoden wird ganz sicher von einer Veränderung der Kathodenoberfläche in und um den Ausgangspunkt des Funkens herum verursacht. Die Veränderung kann vielleicht ganz oder teilweise von der Verkohlung der Fett- oder Ölschichten an den betreffenden Stellen herrühren.[1])

Es ist selbstverständlich, daß bei der Funkenbildung zwischen unreinen Elektroden eine Menge Komplikationen auftreten können, über die in allen Einzelheiten Rechenschaft zu geben, schwer oder unmöglich ist. Es ist daher auch nur natürlich, daß frühere auf diesem Gebiete ausgeführte Arbeiten, bei denen man der Beschaffenheit der Elektroden-(Kathoden-)

---

1) Die gewöhnliche Erklärung dafür, daß der zweite Funke leichter kommt als der erste, läuft darauf hinaus, daß die durch den ersten Funken hervorgerufene Ionisation im Funkenraum sich teilweise hält und das Zustandekommen des nächsten Funkens erleichtert. J. S. Townsend (Electricity in Gases S. 346, 1915) hat die Unwahrscheinlichkeit dieser Erklärung nachgewiesen. Townsend sieht zwei Erklärungsmöglichkeiten für dieses Verhalten, nämlich entweder, daß der erste Funke die Kathodenoberfläche in solcher Weise verändert, daß der von sich aus schwache Einfluß des Tageslichts auf die Kathode verstärkt wird, oder daß die Luft selbst bei dem Durchgang des zu dem ersten Funken gehörigen Stroms verändert wird. Die erste Erklärung ist hier, wo die Versuche im Dunkeln stattfanden, jedenfalls nicht verwendbar; die andere Erklärung ist von vornherein wenig wahrscheinlich.

Oberfläche nur geringe oder gar keine Aufmerksamkeit zugewendet hat, einander widersprechende Ergebnisse aufweisen.

Bei dem Vergleich der Ergebnisse früherer Arbeiten mit den hier angeführten, darf auch nicht vergessen werden, daß so gut wie alle früheren Versuche sich mit dem Verhalten des Funkens bei verhältnismäßig sehr langsam anwachsender Spannung beschäftigen, wo die Länge des untersuchten Funkens in der Nähe der bei der benutzten Spannung größten erreichbaren Funkenlänge liegt, während wir uns hier hauptsächlich mit der Funkenverzögerung in dem Falle beschäftigen, wo die Funkenlänge klein ist im Vergleich zu der maximalen. Die entsprechenden Verzögerungen sind in der Regel so klein, daß sie weit unter dem Meßbereich liegen, den man früher beherrschen konnte.

R. Norman Campbell[1]) ist einer von den wenigen, die der Frage, was für einen Einfluß die Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche auf die Funkenbildung hat, einige Aufmerksamkeit geschenkt hat. Was wir im vorstehenden „Unreinheit" nennen, die eine Extraverzögerung gibt, nennt er „Härte" und sagt hierüber folgendes: „The cause of „hardness" was connected with some very easily variable surface condition of the plug. It had nothing to do with the geometrical form or material. The hardness was liable to change with the most trivial alterations; it usually seemed much easier to make a soft plug hard than to make a hard plug soft." (S. 226.)

„Hardness is a property of the cathode only. No treatment of the anode will ever change a gap from soft to hard or vice versa .... A gap may thus be hard in one direction but soft in the other.

The circumstances which make a cathode hard are exceedingly various and difficult to define in detail; but their general nature was obvious. Thus a cathode could always be made hard by rubbing it with fine oily emery-paper; it could usually be made soft again by heating to redness in a Bunsen flame .... A freshly turned surface was usually soft. Hardness is therefore due to some adherent film on the surface which usually consists of oily matter; but it seemed that the state

1) R. Normann Campbell, Time lag in the Spark Discharge, Phil. Mag. (6) 38. S. 214—230. 1919.

of the atmosphere exerted some influence, for on some days it was impossible to make any gap really soft." (S. 228.)

Two practical hints for abolishing hardness may be given. First it is a good plan to allow a strong spark to pass between the electrodes for a few seconds immediately before observations; second it is a very bad plan to clean electrodes by rubbing with fine emery cloth. Unless the surface is actually pitted, discoloration due to previous discharges is positively an advantage; to rub the surface with fine emery is to rub the „hard" film in rather than to rub it off, and so prevent its removal by other means." (S. 230.)

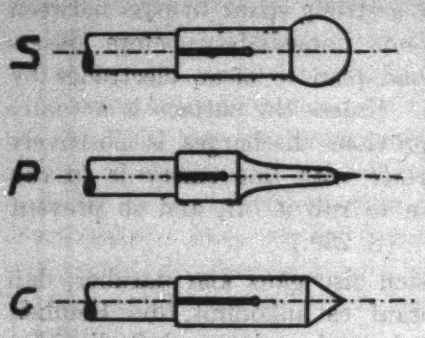
Norman Campbell ist sich also ganz klar darüber, daß das erste und wichtigste, worauf es ankommt, die Reinheit der Kathode ist. Er hat auch nachgewiesen, daß die Verunreinigungen in der Regel von Öl oder dgl. herrühren. Es ist ihm aber nicht geglückt, die Verhältnisse völlig zu klären oder eine Methode anzugeben, wie man immer „reine" Elektroden erhalten kann. Die Äußerungen über die Wirkung eines vorhergehenden Funkens deuten darauf hin, daß die von ihm benutzten Elektroden nicht *ganz* rein waren. Der eigentümliche Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit der Anode in den Fällen, wo die Kathode nicht rein ist, ist auch seiner Aufmerksamkeit entgangen. Aber eine vollständige Klärung dieser Verhältnisse wäre allerdings wohl auch unmöglich gewesen mit der von ihm benutzten Meßmethode und überhaupt mit den damals zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln.

9. Die Funkenverzögerung bei spitzen Elektroden.

Im vorstehenden haben wir die Verzögerung hauptsächlich nur in dem einfachsten Falle betrachtet, nämlich bei kugelförmigen Elektroden, deren Abstand kleiner ist als der Kugeldurchmesser, so daß die Funkenbildung in einem ungefähr homogenen Felde vor sich geht. Eine Ausnahme hiervon bilden nur einige von den bei niedrigen Drucken ausgeführten Messungen.

Es kann indessen in mancher Hinsicht von Interesse sein, auch die Funkenverzögerung bei spitzen Elektroden zu untersuchen, und wir haben daher einige wenige derartige Messungen ausgeführt. Die dazu benutzten Elektrodenformen sind in

Fig. 24 abgebildet. S ist die in der Meßfunkenstrecke gewöhnlich benutzte 10 mm Kugelelektrode aus Messing, C ist eine kegelförmige Elektrode mit einem Spitzenwinkel von etwa 60°. P ist eine Nadelelektrode, deren äußerste Spitze aus einer Nähnadel besteht. Die Elektroden wurden bei den folgenden Versuchen durch Putzen mit Karborundumpapier, das bei den C- und P-Elektroden auf einem ebenen Stück Holz befestigt war, rein gehalten. Wir haben unter anderem eine Vergleichsreihe zwischen den Verzögerungen bei den verschiedenen Elektrodenformen gemacht, wobei die Funkenlängen in allen Fällen die gleiche war. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.



Verschiedene Elektrodenformen.
S Kugeln von 10 mm Durchmesser, C Konus und P Spitze.
Fig. 24.

Tabelle 3.

Primärfunkenlänge $L = 5$ mm; Länge des untersuchten Funkens $l = 3$ mm; Elektroden rein.

Kathode	Anode	$\tau_{min} \times 10^8$
Kugel S	Kugel S	10,5 Sek.
Konus C	Konus C	5,8 „
Spitze P	Spitze P	5,6 „
Konus C	Kugel S	10,3 „
Spitze P	Kugel S	10,3 „
Kugel S	Konus C	5,8 „
Kugel S	Spitze P	5,6 „

Es geht daraus hervor, daß bei gleicher Funkenlänge die Funkenstrecke mit der spitzen Anode die schnellste ist. Dagegen hat die Form der Kathode nur wenig Einfluß auf die Größe der Verzögerung.

Eine bequemere Methode, die verschiedenen Elektrodenformen zu vergleichen, ist die folgende: In der Versuchsanordnung, Fig. 2, habe man im Funkenmikrometer g_2 zwei

Kugelelektroden in dem gegenseitigen Abstand l_1, im Funkenmikrometer g_2 z. B. zwei Nadelelektroden im Abstand l_2. Nun verändert man l_2 so lange, bis die Verzögerungen in den zwei Funkenstrecken gleich groß sind, was man mit großer Sicherheit dadurch nachweisen kann, daß man die einander nächststehenden Ecken der zwei Elektroden A_1 und A_2 in sehr geringen Abstand voneinander auf die photographische Platte bringt. Sind die zwei Verzögerungen gleichgroß, so liegt die Grenzlinie in der Mitte. Die Tabellen 4 und 5 enthalten die Ergebnisse einer Reihe solcher Vergleichsmessungen zwischen kugelförmigen, konischen und nadelspitzen Elektroden in verschiedenen Kombinationen.

Es zeigt sich überall, daß solche Verzögerungsvergleiche einer Kugel-Kugelfunkenstrecke mit einer anderen Funkenstrecke, wo eine oder beide Elektroden Spitzen sind, mit großer Sicherheit dann ausgeführt werden können, wenn die Anode spitz ist (C oder P) aber mit bedeutend geringerer Sicherheit, wenn nur die Kathode spitz ist.

Außer den oben mitgeteilten Messungen der Funkenstrecken l_1 und l_2, die gleiche Verzögerungen ergeben, wurde auch in jeder Meßreihe eine Bestimmung der maximal erreichbaren Funkenlängen in g_1 und g_2 ausgeführt, und zwar auf zwei verschiedene Weisen. 1. Man stellte g_1 und g_2 beide auf die größte Länge ein, bei der man noch einen Funken in beiden Funkenstrecken bei derselben Entladung erreichen konnte. Diese Bestimmung war aber recht schwierig und nicht sehr genau; es wurde daher auch nur eine Messung nach dieser Methode ausgeführt — Nr. 8 in Tab. 4 — und das Ergebnis stimmt, wie man sieht, nicht besonders gut mit den auf anderem Wege gefundenen überein. 2. Aus dem einen Funkenmikrometer wurden beide Elektroden entfernt und nun die größte Funkenlänge bestimmt, die man mit dem anderen Funkenmikrometer erreichen konnte. Die Bestimmung wurde sowohl für die Elektrodenkombination Kugel-Kugel, wie für die damit zu vergleichenden anderen Elektrodenkombinationen vorgenommen. Die Ergebnisse hiervon sind in Tab. 4 Nr. 9 und 13 sowie in Tab. 5 Nr. 3, 6, 10 und 17 angegeben.

Für die Kombination Kugel-Kugel wurde unter diesen Verhältnissen bei einer Primärfunkenlänge $L = 5$ mm eine maximale Funkenlänge erreicht, die zwischen 8,80 und 8,90 mm

Tabelle 4.

Primärfunkenlänge $L = 5$ mm. l_1 und l_2 sind die Funkenlängen, die in den Funkenstrecken g_1 und g_2 gleiche Verzögerung geben (vgl. Fig. 2). Der ankommende Impuls ist mit Ausnahme von Nr. 14 negativ. Bezüglich der Elektrodenbezeichnungen S, P und C sei auf Fig. 24 verwiesen.

Nr.	Funkenstrecke g_1			Funkenstrecke g_2			Verhältnis l_2/l_1	Bemerkungen
	Kathode	Anode	l_1 mm	Kathode	Anode	l_2 mm		
1	Kugel S	Kugel S	1	Spitze P	Spitze P	1,33	1,33	
2	„	„	2	„	„	2,68	1,34	Die Einstellung a
3	„	„	3	„	„	4,02	1,34	gleiche Verzögeru
4	„	„	4	„	„	5,43	1,36	läßt sich hier n
5	„	„	5	„	„	6,70	1,34	großer Sicherhe
6	„	„	6	„	„	8,05	1,34	ausführen.
7	„	„	6,3	„	„	8,43	1,34	
8	„	„	7,45	„	„	9,60	1,29	Wegen dieser Ve
9	„	„	8,90	„	„	12,15	1,36	suche vgl. Fuß
								note 1, 2, und
10	„	„	3	Kugel S	„	3,99	1,33	Kann mit groß
11	„	„	5	„	„	6,67	1,33	Sicherheit be
12	„	„	6	„	„	8,00	1,33	stimmt werden.
13	„	„	8,85	„	„	11,6	1,31	Siehe Note 2.
14	„	„	8,85	„	„	15,5		Siehe Note 3.

Fußnote 1. Versuch 8 gibt die größten Werte von l_1 und l_2, bei denen man Funken in beiden Funkenstrecken erhält. Die Bestimmung ist recht unsicher.

Fußnote 2. Die Versuche 9 und 13 geben die größten Absolutwerte, die von l_1 oder l_2 erreicht wurden, wenn die andere Funkenstrecke so weit geöffnet war, daß dort keine Entladung stattfinden konnte.

Fußnote 3. Hier war der ankommende Impuls positiv.

Fußnote 4. Sichtbare Entladungen kommen bei bedeutend höheren Werten von l_2 vor, aber ein scharf begrenzter, stark leuchtender Funke tritt erst bei der angegebenen Länge des Elektrodenabstandes in g_2 auf.

lag. Es ist natürlich, daß diese Werte von l_{max} größer sind als die früher gefundenen, da hier bei der offenen Funkenstrecke eine vollständige Reflexion stattfindet; die reflektierte Welle wandert zurück und ein Teil davon erreicht die andere Funkenstrecke und erhöht deren Spannung.

Bei spitzen Elektroden kommt in manchen Fällen eine leuchtende Entladung selbst bei Elektrodenabständen zustande, die weit über den in der Tabelle angegebenen Werten von

Tabelle 5.

Primärfunkenlänge $L = 5$ mm. l_1 und l_2 sind die Funkenlängen, die in den Funkenstrecken g_1 und g_2 gleiche Verzögerung geben (vgl. Fig. 2). Der ankommende Impuls ist immer negativ.

Nr.	Funkenstrecke g_1			Funkenstrecke g_2			Verhältnis	Bemerkungen
	Kathode	Anode	l_1 mm	Kathode	Anode	l_2 mm	l_2/l_1	
1	Kugel S	Kugel S	3	Konus C	Konus C	3,93	1,31	Bestimmung sicher.
2	„	„	5	„	„	6,55	1,31	
3	„	„	8,85	„	„	11,08	1,25	Fußnote 1 und 3.
4	„	„	3	Kugel S	„	3,70	1,23	Bestimmung sicher
5	„	„	6	„	„	7,30	1,22	
6	„	„	8,80	„	„	10,6	1,21	Fußnote 1 und 2.
7	„	„	3	Konus C	Kugel S	3,00	1,00	Bestimmung etwas unsicher
8	„	„	4	„	„	4,15	1,03	
9	„	„	6	„	„	6,40	1,07	
10	„	„	8,80	„	„	9,50	1,08	Fußnote 1 und 4.
11	„	„	2	Spitze P	„	2,00	1,00	
12	„	„	3	„	„	3,00	1,00	Bestimmung etwas unsicher
13	„	„	4	„	„	4,10	1,03	
14	„	„	5	„	„	5,36	1,07	
15	„	„	6	„	„	6,42	1,07	
16	„	„	8,85	„	„	9,15	1,035	Fußnote 1 und 5.

Fußnote 1. Die Versuche 3, 6, 10 und 16 ergaben die größten Absolutwerte von l_1 und l_2, die erreicht wurden, wenn die andere Funkenstrecke so weit geöffnet war, daß dort keine Entladung stattfinden konnte.

Fußnote 2. Entladungen wurden bei viel größeren Werten von l_2 beobachtet, z. B. bei $l_2 = 12$ mm; aber ein Funke kam erst bei $l_2 = 10{,}6$ mm zustande.

Fußnote 3. Eine sichtbare, wollige, fadenförmige Entladung entsteht schon bei viel größeren Werten von l_2, aber erst bei $l_2 = 11{,}08$ mm kommt ein scharf begrenzter, klarer Funke zustande.

Fußnote 4. Bei $l_2 = 9{,}75$ mm ist keine Entladung zu sehen.

Fußnote 5. Eine schwache Entladung ist von $l_2 = 10$ mm über die ganze Funkenstrecke sichtbar, von $l_2 = 9{,}25$ mm an ein klarer Lichtpunkt an der Spitze.

l_{max} liegen. Diese geben aber die größte Funkenlänge an, bei der unter den angegebenen Verhältnissen ein scharf begrenzter leuchtender Funke zustande kommt. Näheren Aufschluß

hierüber findet man in den Tabellen und in den betreffenden Anmerkungen.

Der elektrische Impuls, der die zu untersuchende Funkenstrecke traf, war immer negativ mit Ausnahme von Nr. 14 in Tab. 4, wo er positiv war.

Aus den Ergebnissen der Tab. 4 und 5 geht folgendes hervor:

Bei spitzen Anoden ist das Verhältnis l_2/l_1 der Funkenlängen, die gleiche Verzögerung ergeben, sehr nahe konstant für alle Funkenlängen bis hinauf zu der größten erreichbaren, wie das aus Tab. 4 Nr. 1—13 und Tab. 5 Nr. 1—6 hervorgeht.

Das Verhältnis l_2/l_1 hat sehr nahe folgende Werte:

Funkenmikrometer g_2		
Kathode	Anode	l_2/l_1
Nadelspitze	Nadelspitze	1,34
Kugel	Nadelspitze	1,33
Konus	Konus	1,31
Kugel	Konus	1,22

Man sieht, daß *bei einer nadelförmigen Anode die Verzögerung ziemlich unabhängig von der Kathodenform* ist. Doch scheint + Spitze — Spitze für dieselbe Länge ein wenig schneller zu sein als + Spitze — Kugel. Etwas ähnliches gilt für konische Elektroden.

Dagegen wächst das Verhältnis l_2/l_1 in dem Falle, wo die Anode kugelförmig und die Kathode spitz ist, von dem Werte 1,0 für kleine Funkenlängen bis zu einem etwas höheren für größere Funkenlängen. In keinem Falle war aber das Verhältnis größer als 1,09.

Man kann daher die Ergebnisse so zusammenfassen:

Bei spitzer Anode ist die Verzögerung nur in geringem Maße — vielleicht gar nicht — *von der Kathodenform abhängig.*

Bei kugelförmiger Anode ist die Verzögerung bei einer spitzen Kathode ein wenig — aber auch nur ein wenig — *kleiner als bei einer kugelförmigen Kathode.*

Diese Ergebnisse gelten unter der Voraussetzung, daß der ankommende Impuls negativ ist. Wenn er positiv ist, so ändern sich die Verhältnisse bei der unsymmetrischen Funkenstrecke, wie das aus dem Versuch Nr. 14 in Tab. 4 hervorgeht. Es war jedoch keine Gelegenheit, tiefer auf diese Frage einzugehen.

Der höchste Wert, den wir für das Verhältnis der maximalen Funkenlängen für spitze und kugelförmige Elektroden gefunden haben, ist 1,86, ein Wert, der weit unter dem liegt, den man bei langsam anwachsender Spannung erhält. So hat W. Voege[1]) gefunden, daß das bezeichnete Verhältnis für die hier behandelten Funkenlängen ungefähr bei 3 liegt. Es ist sehr natürlich, daß sich ein solcher Unterschied zwischen den mit spitzen Elektroden erreichbaren maximalen Funkenlängen findet, die das eine Mal mit Hilfe eines sehr schnell anwachsenden, aber verhältnismäßig kurz dauernden Spannungsstoßes, das andere Mal mit einer langsam anwachsenden, dauernden Spannung erreicht werden können. Die große Funkenlänge in letzterem Falle wird ohne Zweifel durch die durch die Vorentladung bewirkte Ionisation und Ladungsverschiebungen verursacht und die Verzögerung ist hier sicher sehr groß, so groß, daß sie ganz außerhalb des Meßbereiches liegt, innerhalb dessen wir im vorstehenden gearbeitet haben. Diese großen Verzögerungen sind u. a. von E. W. Peek jr.[2]) und R. Norman Campbell[3]) beobachtet worden.

Für scharfe, verhältnismäßig kurze Spannungsstöße, wo die oben erwähnten, ziemlich langsamen Veränderungen im Zustande der Funkenstrecke keine Zeit haben, sich zu entwickeln, liegen die Verhältnisse, wie im vorstehenden gezeigt worden ist, ganz anders. Da ist die Verzögerung sehr nahe dieselbe für alle Elektrodenformen, wenn das Verhältnis zwischen den Funkenlängen gleich ist dem Verhältnis der maximal erreichbaren Funkenlängen. Auf die theoretischen Folgerungen werden wir im II. Teil dieser Arbeit zurückkommen.

---

1) W. Voege, Ann. d. Phys. 14. S. 556—568. 1904.

2) F. W. Peek jr., Dielectric Phenomena in High Voltage Engineering. 1915.

3) R. Normann Campbell, Phil. Mag. (6) 38. S. 214—230. 1919.

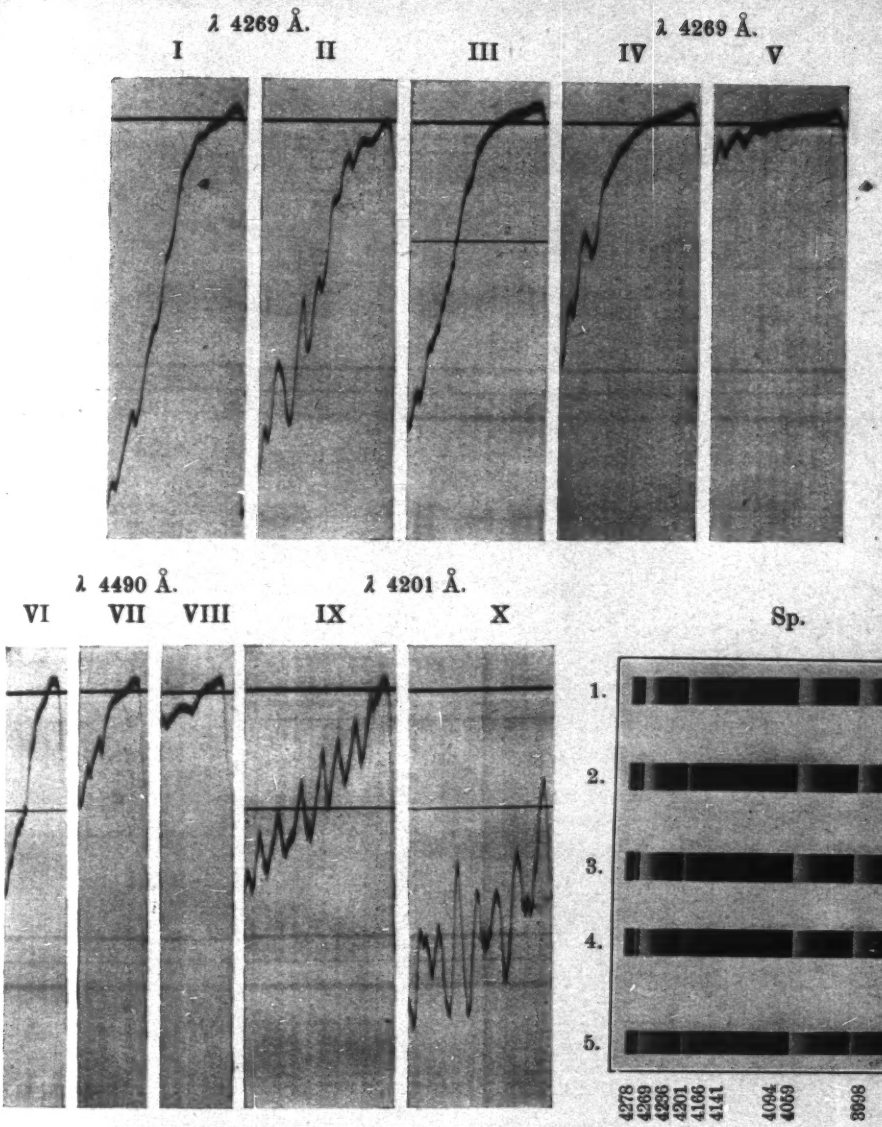
Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der vorstehenden Untersuchung wird ebenfalls in der Einleitung zum II. Teil gegeben werden.

Bei der Ausführung der Versuche haben mir die Herren Ingenieure J. P. Christensen, A. G. Jensen und Chr. Nyholm vorzügliche Hilfe geleistet. Ein Teil der Versuchskosten wurde von dem Carlsbergfond bewilligt.

Kopenhagen, Königl. techn. Hochschule. Dezember 1922.
Laboratorium für Telegraphie und Telephonie.

(Eingegangen 11. Dezember 1922.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

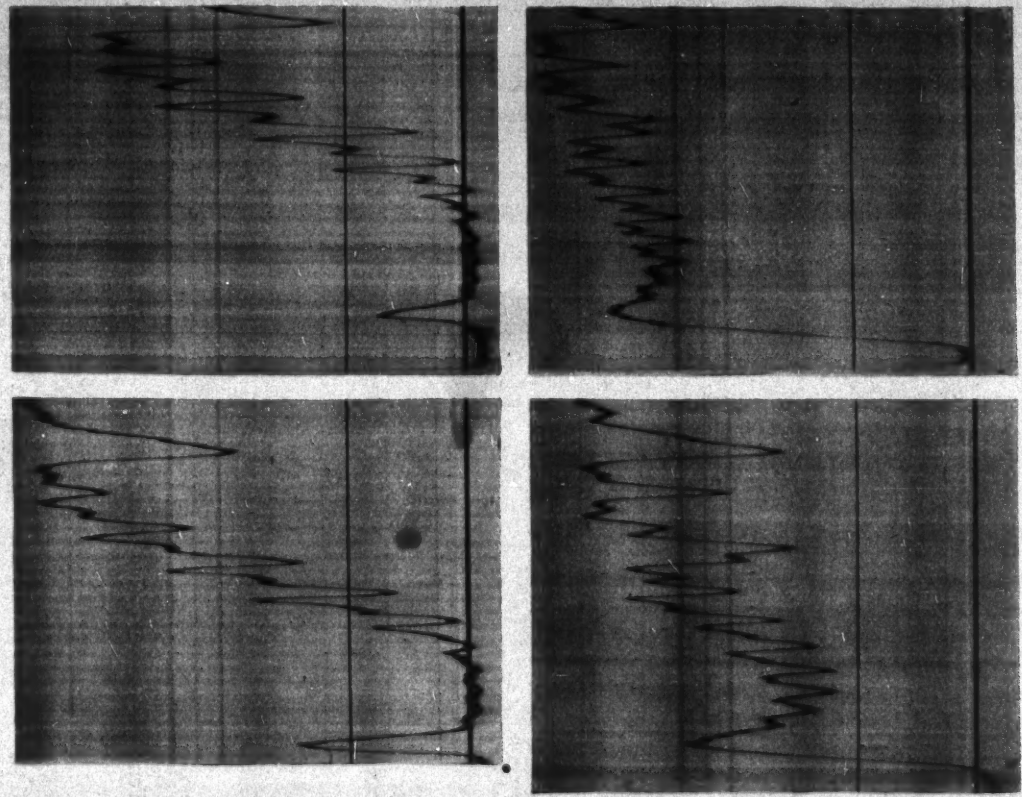


H. Kirschbaum.

OBERLIN COLLEGE LIBRARY

Negative Glimmschicht, 580—600 Volt, $8{,}25—9 \cdot 10^{-3}$ Amp.

Kanalstrahlen, 580—600 Volt, $8{,}25—9 \cdot 10^{-3}$ Amp.



λ 83 Å.

λ 3894 Å.

λ 3914 Å.

λ 3883 Å.

λ 3894 Å.

λ 3914 Å.

Kürzere Wellenlängen ↑

Negative Glimmschicht, 6000—6100 Volt, $6—6{,}4 \cdot 10^{-3}$ Amp.

Kanalstrahlen, 6000—6100 Volt, $6—6{,}4 \cdot 10^{-3}$ Amp.

− S +
760
400
200
100
52
30
20
14,8
10,3
7,3
− P +
50 (10)
27 (25)
15 (20)
9 (20)
− S +
6 (7)
4 (10)
2,5 (15)
1,5 (25)
0,9 (35)
0,85 (50)
− P +
6 (20)
4 (25)
2,5 (50)
1,5 (90)
0,9 (120)

Fig. 18.

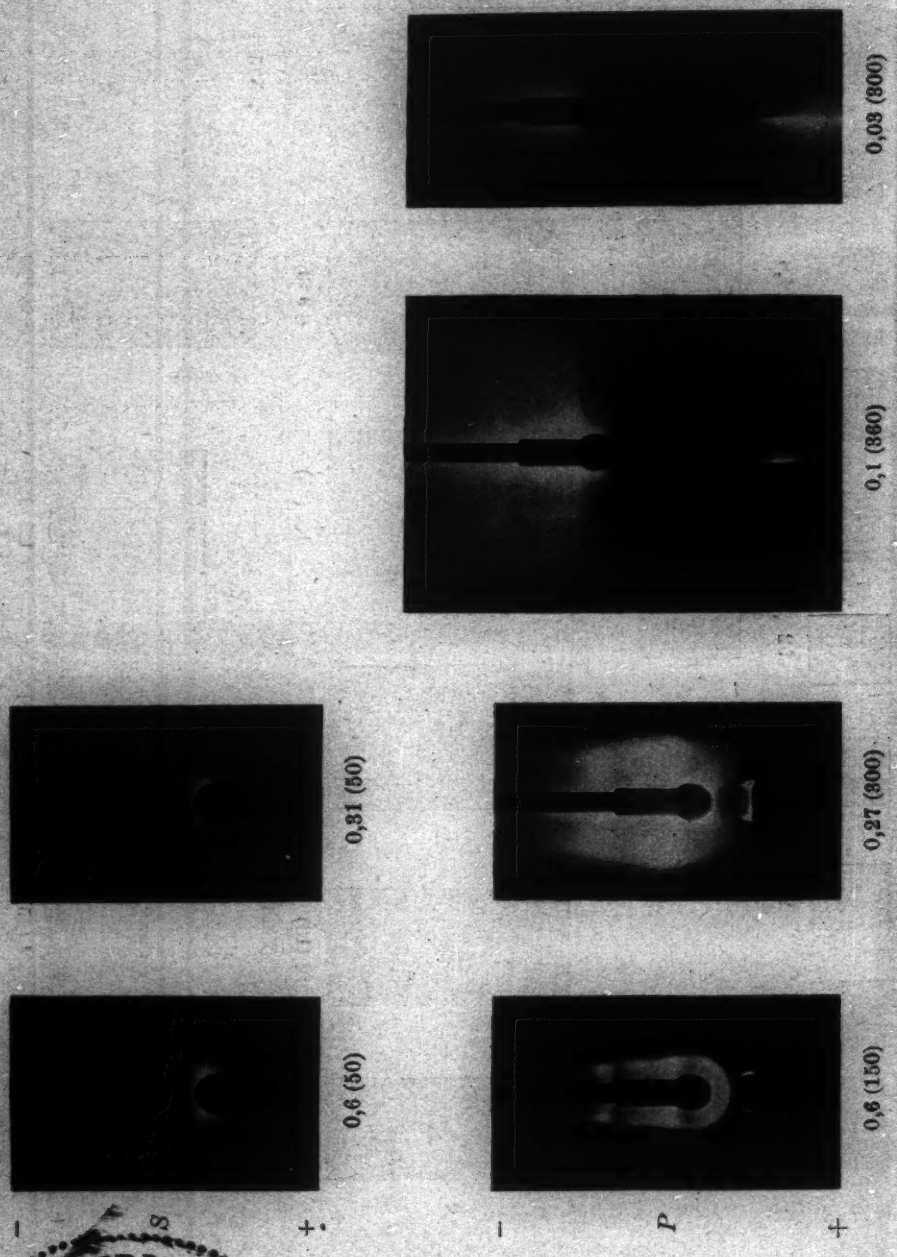


Fig. 19.

BERLIN COLLEGE LIBRARY

Pfeiffer

Hoch-Vakuum-Pumpen

aller Art

für Wissenschaft und Technik

Vakua bis zu $^1/_{1\,000\,000}$ mm Hg. Saugleistung bis 50 cbm per Stunde

Neuheit!

Quecksilber-Dampfstrahlpumpe

System Pfeiffer. D.R.P. angem.

Ganz aus Stahl!

Für Gas und elektrische Heizung

Enorme Leistung!

Rotierende Kapsel-Ölluftpumpe

D.R.P.

Vakuum bis 0,001 mm Hg

Saugleistung bis 10 cbm per Stunde

Listen auf Verlangen

Arthur Pfeiffer, Wetzlar

Inhalt.

		Seite
1.	E. Riecke. Über die Umladungen von Wasserstoffkanalstrahlen	377
2.	Karl F. Lindman. Bemerkung zu der Arbeit von N. Kapzow: „Über die Diffraktion Hertzscher Wellen in einem Kreisgitter"	424
3.	Otto Reeb. Über eine Methode zur Messung der Dispersion der künstlichen Doppelbrechung	427

Die Redaktion der Annalen wird von den unterzeichnet genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: München, Leopoldstraße 9/I.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren sonst möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl anzuführen.

D. R.-Pat. **Wommelsdorfsche** Neue Type

Kondensatormaschinen

Leistung wie 10—30 Influenzmaschinen bei gleicher Scheiben-Größe und Zahl.

Idealer betriebssicherer Laboratoriumsgenerator für Gleichstrom von 100—250000 Volt, Hochfrequenz, Röntgen, Braunsche Röhre. Typen von 1—7 Scheiben mit einvulkanisierten Sektoren.

Wommelsdorfscher Elektrophor und Verstärkungsflasche (variabel).

Berliner Elektros-Ges. m. b. H.

Berlin-Schöneberg, Mühlenstrasse 18

1923. № 14.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 71.

1. *Über die Umladungen von Wasserstoffkanalstrahlen;*

von E. Rüchardt.

(Münchner Habilitationsschrift.)

Einleitung.

Versuche[1]), bei denen Kanalstrahlen zwei hintereinander liegende Magnetfelder durchliefen, hatten gezeigt, daß im Kanalstrahl hinsichtlich des Ladungszustandes ein kinetisches Gleichgewicht besteht, derart, daß durch Wechselwirkung mit den Molekülen des ruhenden Gases dauernd Umladungen der Kanalstrahlteilchen von geladen zu ungeladen stattfinden und umgekehrt. Die Zusammensetzung des Strahles strebt dabei, wenn sie durch äußere Felder auf einer gewissen Wegstrecke gestört wird, von selbst wieder einem Gleichgewichtszustande zu, bei dem das Verhältnis der Anzahl der geladenen zu den ungeladenen immer dasselbe ist. Im Anschluß an diese ersten Versuche entwickelte W. Wien[2]) eine Theorie der Umladungsvorgänge, bei der der Begriff der mittleren freien Weglänge der Umladungen eingeführt wurde. Die experimentelle Prüfung dieser Theorie ergab einige merkwürdige Abweichungen von den Gesetzen der kinetischen Gastheorie. Etwas später haben Königsberger und Kutschweski[3]) ähnliche Versuche veröffentlicht. Es wurde dabei die Theorie von W. Wien angenommen und eine etwas andere Versuchsmethode benützt. Die Ergebnisse stimmen nicht befriedigend mit denen von W. Wien überein. Während meine Untersuchung im Gange war, sind mehrere Arbeiten von A. Rüttenauer erschienen, welche die Resultate der Herren Königsberger und Kutschewski im wesentlichen zu bestätigen scheinen.

Die vorliegende Arbeit wurde mit der Absicht unternommen, die Methoden einer kritischen Untersuchung zu unter-

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 27. S. 1025, 1034. 1908.

2) W. Wien, Sitzungsberichte der Berliner Akademie, 27. Juli 1911.

3) J. Königsberger und J. Kutschewski, Ann. d. Phys. 37. S. 161. 1912.

ziehen und die noch nicht sicher geklärten Einflüsse von Gasdruck und Strahlgeschwindigkeit auf die Umladungen genau zu studieren. Eine genügend sichere Kenntnis der Umladungsvorgänge unter den verschiedensten Bedingungen ist für die meisten Arbeiten, die sich mit dem Mechanismus der Lichterregung der Kanalstrahlen beschäftigen, unerläßlich. Außerdem wird man erwarten dürfen, aus den Umladungsvorgängen etwas über die Einflüsse des Molekülbaues auf diese Vorgänge zu erfahren, wenn man mit verschiedenen Gasen und Strahlen arbeitet. Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich nur mit den Umladungen der Wasserstoffkanalstrahlen in verschiedenen Gasen.

I. Theorie und Methode.

Für die Bestimmung der mittleren freien Weglänge der Kanalstrahlen, auf der eine Umladung erfolgt, sind mehrere etwas verschiedene Methoden angewandt worden, die aber alle auf der von W. Wien angegebenen Theorie beruhten.

n_1 und n_2 seien die Zahlen für die positiven bzw. neutralen Atome, die durch 1 qcm des Strahles pro Sekunde fliegen. n_1^0 bzw. n_2^0 seien die Zahlen für das Gleichgewicht. W. Wien setzt dann:

$$\frac{dn_1}{dx}\,dx = (\alpha_2 n_2 - \alpha_1 n_1)\,dx,$$

$$\frac{dn_2}{dx}\,dx = (\alpha_1 n_1 - \alpha_2 n_2)\,dx.$$

Der Sinn dieser Gleichung ist einfach der, daß die Zahl der neutralen Atome sich aus den geladenen rekrutiert, die der geladenen aus den neutralen, und daß die Zunahme der einen Sorte jeweils proportional ist der vorhandenen Zahl der anderen Sorte. Es besteht dabei im ungestörten Strahl ein kinetisches Gleichgewicht. Von den negativen Atomen wird ihrer geringen Zahl wegen abgesehen. Die Ursache der Umladungen ist die Wechselwirkung mit den Molekülen des Gases, in dem die Kanalstrahlen verlaufen. Wechselwirkung mit Sekundärelektronen kommt ihrer geringen Konzentration wegen nicht in Betracht.[1])

α_1 und α_2 sind für die Art der Zusammenstöße charakteristische Konstanten, die von der Natur und dem Druck des

1) H. Baerwaldt, Ann. d. Phys. 65. S. 167. 1921. — *Anm. bei d. Korr.* Vgl. auch Ann. d. Phys. 70. S. 255. 1923.

Gases, von der Art und Geschwindigkeit der Strahlen abhängen können. Ihre kinetische Bedeutung ist einfach die, daß

$$\alpha_1 = \frac{1}{L_1}, \qquad \alpha_2 = \frac{1}{L_2},$$

wo L_1 die mittlere freie Weglänge ist, die ein positiv geladenes Atom zurücklegt, bevor es neutralisiert wird und L_2 ganz entsprechend, die mittlere freie Weglänge bezeichnet, die ein neutrales Atom zurücklegt, bevor es ionisiert wird. Die Zahl aller Zusammenstöße, die zu einer Neutralisierung führt, ist nämlich für den Weg dx einfach $n_1 dx/L_1$, die Zahl, die zu einer Ionisierung führt, $n_2 dx/L_2$.

Aus den beiden Grundgleichungen folgt zunächst:

$$n_1 + n_2 = \text{const};$$

$$\alpha_1 n_1^0 = \alpha_2 n_2^0 \quad \text{oder} \quad \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \frac{L_1}{L_2} = \frac{n_1^0}{n_2^0} = w.$$

Die Integrale mit unbestimmten Integrationskonstanten lauten:

$$n_1 = A\, e^{-(\alpha_1 + \alpha_2)x} + B,$$

$$n_2 = -A\, e^{-(\alpha_1 + \alpha_2)x} + \frac{\alpha_1}{\alpha_2} B.$$

Für $x = \infty$ sei immer $n_1 = n_1^0$, $n_2 = n_2^0$, wenn der Strahl an irgendwelchen Stellen gestört worden ist.

Methode I: Man geht von einem ganz neutralen Strahl aus; dann ist:

$$\text{Für } x = 0, \quad n_2 = n_1^0 + n_2^0, \quad n_1 = 0;$$

$$\text{„ } x = \infty, \quad n_2 = n_2^0, \quad n_1 = n_1^0.$$

Hieraus lassen sich die Konstanten bestimmen:

$$n_1 = n_1^0 (1 - e^{-(\alpha_1 + \alpha_2)x}),$$

$$n_2 = n_1^0 e^{-(\alpha_1 + \alpha_2)x} + n_2^0.$$

Setzt man noch:

$$\alpha_1 + \alpha_2 = \alpha, \qquad \frac{n_1^0}{n_2^0} = w,$$

so wird

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{1}{w} \frac{1 + w\, e^{-\alpha x}}{1 - e^{-\alpha x}}$$

und hieraus:

$$(1) \qquad \alpha = \frac{1}{L} = \alpha_1 + \alpha_2 = \frac{1}{L_1} + \frac{1}{L_2} = \frac{1}{x} \ln w \frac{1 + \frac{n_1}{n_2}}{w - \frac{n_1}{n_2}}.$$

Methode II: Bei dieser Methode geht man von einem ganz geladenen Strahl aus:

$$\text{Für } x = 0 \qquad n_1 = n_1^0 + n_2^0, \qquad n_2 = 0,$$

$$,, \quad x = \infty \qquad n_1 = n_1^0, \qquad n_2 = n_2^0,$$

$$n_1 = n_2^0 e^{-\alpha x} + n_1^0,$$

$$n_2 = n_2^0 (1 - e^{-\alpha x}),$$

$$\frac{n_1}{n_2} = w \frac{\left(1 + \frac{1}{w} e^{-\alpha x}\right)}{1 - e^{-\alpha x}}.$$

$$(2) \qquad \alpha = \alpha_1 + \alpha_2 = \frac{1}{L_1} + \frac{1}{L_2} = \frac{1}{x} \ln \frac{1 + \frac{n_1}{n_2}}{\frac{n_1}{n_2} + w}.$$

Methode III: Man geht bei dieser Methode von einem Strahl im Gleichgewicht aus und nimmt auf einer längeren Strecke $\bar{x}$ alle vorhandenen und sich bildenden positiven Atome heraus. Im Gleichgewicht mögen pro Zeit- und Querschnittseinheit N_1^0 positive und N_2^0 neutrale Atome fliegen.[1])

Für $x = 0$ ist jetzt

$$n_1 = N_1^0, \quad n_2 = N_2^0.$$

Ferner ist innerhalb $\bar{x}$ n_1 dauernd 0 und für $\bar{x} = \infty$ wäre natürlich auch $n_2 = 0$.

Die Grundgleichungen reduzieren sich jetzt auf:

$$\frac{d n_2}{d x} d x = - \alpha_2 n_2 d x$$

und integriert:

$$n_2 = N_2^0 e^{-\alpha_2 \bar{x}}.$$

Es ist weiter:

$$\frac{N_1^0 + N_2^0}{n_2} = \frac{N_1^0 + N_2^0}{N_2^0} e^{\alpha_2 \bar{x}}$$

oder

$$(3) \qquad \alpha_2 = \frac{1}{L_2} = \frac{1}{\bar{x}} \ln \left(\frac{\frac{N_1^0 + N_2^0}{n_2}}{1 + w} \right),$$

---

1) Für n_1 und n_2 im Gleichgewicht schreiben wir N_1^0 und N_2^0, wenn wir den ursprünglichen ungestörten Strahl meinen, n_1^0 und n_2^0, wenn ein Strahl, der gestört war, sich wieder ins Gleichgewicht gesetzt hat. Es ist immer

$$\frac{N_1^0}{N_2^0} = \frac{n_1^0}{n_2^0} = w.$$

wo $$w = \frac{N_1^0}{N_2^0} .$$

Man bekommt hier direkt L_2 und bei Kenntnis von w auch L_1.

Methode IV: Diese Methode, die bisher noch nicht verwendet worden ist, ist lediglich eine kleine Abänderung von Methode III. Man geht von einem ganz neutralen Strahl aus und erhält, wenn man auf einer längeren Strecke $\bar{x}$ alle sich bildenden positiven Atome herausnimmt:

$$(4) \qquad \frac{N_2^0}{n_2} = \frac{N_2^0}{N_2^0} e^{\alpha_2 \bar{x}}; \qquad \alpha_2 = \frac{1}{L_2} = \frac{1}{\bar{x}} \ln \frac{N_2^0}{n_2} .$$

Diese Methode hat den Vorteil, daß L_2 gefunden wird ohne Kenntnis von w. Über die Größe von w gehen aber gerade die Ansichten stark auseinander. Außerdem ist die Methode dadurch ausgezeichnet, daß sie mit einem dauernd neutralen Strahl arbeitet. Ein neutraler Strahl kann aber durch irgendwelche Einflüsse (ungewollte magnetische oder elektrische Felder) nicht gestört werden.

Bei der experimentellen Ausführung werden die Eingriffe in das Ladungsgleichgewicht durch hinreichend starke transversale elektrische oder magnetische Felder, die der Strahl zu passieren hat, verwirklicht. Die Felder müssen so stark sein, daß die geladenen Atome ganz aus dem Strahlengang nach der Seite abgelenkt werden. Als Indikator für die Zahl der im Strahl bewegten Atome kann eine lineare Thermosäule dienen, da die Geschwindigkeit und Masse der Atome durch den Eingriff nicht geändert wird, sondern nur ihre Zahl, und auch die Ladung für die Wirkung auf die Thermosäule ohne Einfluß ist.

In der Methode I gibt ein Strahl im Gleichgewicht den Ausschlag A_1 am Galvanometer, das mit der Thermosäule verbunden ist. Dabei ist $A_1 = \varepsilon (N_1^0 + N_2^0)$. ε ist hierbei eine Proportionalitätskonstante. Schaltet man ein kurzes elektrisches Feld ein, das alle geladenen Atome so weit ablenkt, daß sie nicht mehr auf die Thermosäule treffen, so bekommt man den Ausschlag:

$$A_2 = \varepsilon N_2^0 = \varepsilon (n_1 + n_2) .$$

Schaltet man ein zweites elektrisches Feld im Abstand x vom ersten ein, so bekommt man:

$$A_3 = \varepsilon n_2 .$$

Es ist dann:

$$\frac{A_1 - A_2}{A_2} = \frac{N_1^0}{N_2^0} = \frac{n_1^0}{n_2^0} = w,$$

$$\frac{A_2 - A_3}{A_3} = \frac{n_1}{n_2}.$$

Man findet hieraus mittels Formel (1) a und mit Hilfe von w auch L_1 und L_2.

In der Methode II gibt der gesamte, bei $x = 0$ ganz aus geladenen Atomen bestehende Strahl den Ausschlag:

$$A_1 = \varepsilon (n_1 + n_2).$$

Schaltet man bei x ein elektrisches Feld ein, so bekommt man:

$$A_2 = \varepsilon n_2.$$

Man findet daraus:

$$\frac{A_1 - A_2}{A_2} = \frac{n_1}{n_2}.$$

w läßt sich in großem Abstande von $x = 0$ ebenso wie in Methode I bestimmen, wenn der geladene Strahl wieder im Gleichgewicht ist.

In Methode III bestimmt man w wie in Methode I. Um L_2 zu bestimmen, mißt man mit dem Strahl im Gleichgewicht den Ausschlag:

$$A_1 = \varepsilon (N_1^0 + N_2^0).$$

Nimmt man nun, indem man den Strahl ein elektrisches Feld von der Länge $\bar{x}$ passieren läßt, alle positiven Atome längs dieser Strecke heraus, so erhält man den Ausschlag

$$A_2 = \varepsilon n_2.$$

Hieraus bekommt man:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{N_1^0 + N_2^0}{n_2},$$

und wenn w wie in Methode I gemessen ist, aus Formel (3) L_2 und mittels w auch L_1.

In Methode IV wird w wie bisher bestimmt. Man entfernt ferner kurz vor dem Eintritt des Strahles in den Kondensator von der Länge $\bar{x}$ durch ein kurzes elektrisches Feld alle positiven Atome aus dem Strahl. Ist nur das kurze Feld eingeschaltet, so erhält man den Ausschlag:

$$A_1 = \varepsilon N_2^0.$$

Wird nun der lange Kondensator ebenfalls aufgeladen, so erhält man:

$$A_2 = \varepsilon n_2.$$

Aus Formel (4) findet man ohne Kenntnis von w L_2, wenn man

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{N_2^0}{n_2}$$

einsetzt. w braucht man indessen zur Berechnung von L_1.

Die Voraussetzung der Theorie für die Methode I und II ist, daß die Strecke, auf der die Einwirkung auf den Strahl erfolgt, kurz ist gegen die freie Weglänge, weil sonst Umladungen innerhalb des Feldes erfolgen können. Dieselbe Voraussetzung gilt auch für die Bestimmung von w. Da die Methode IV gestattet, L_2 ohne Kenntnis von w zu bestimmen, so findet man hier L_2 fehlerfrei. Hat man einen fehlerfreien Wert von L_2, so läßt sich andererseits die Korrektur berechnen, die man an den gemessenen Werten von w wegen der Feldausdehnung anzubringen hat. Die Korrektur kann nämlich offenbar nur von L_2, nicht von L_1 abhängen, weil der Fehler, der durch die endliche Ausdehnung des Feldes bedingt ist, nur darin besteht, daß sich innerhalb des Feldes neutrale Atome aufladen und deshalb mehr geladene aus dem Strahl entfernt werden, als dies bei unendlich kurzen Feldern der Fall wäre. Eine Umladung von positiv zu neutral im Felde kommt nicht in Betracht, weil die positiven Atome durch das Feld sofort aus dem Strahle entfernt werden.

Die Korrektur für w berechnet sich folgendermaßen:

Der Gesamtstrahl erzeuge einen Galvanometerausschlag:

$$A_1 = \varepsilon (N_1^0 + N_2^0).$$

Nimmt man bei x längs einer unendlich kurzen Strecke dx die positiven Atome heraus, so bekommt man:

$$A_2 = \varepsilon N_2^0.$$

Dann war

$$w = \frac{A_1 - A_2}{A_2} = \frac{N_1^0}{N_2^0}.$$

In Wirklichkeit ist das Feld von endlicher Länge Δx. Aus der Theorie der Methoden III und IV folgt daher, daß man in Wirklichkeit beobachtet:

$$A_1 = \varepsilon (N_1^0 + N_2^0),$$
$$A_2 = \varepsilon N_2^0 e^{-\alpha_2 \Delta x}$$

und

$$w' = \frac{A_1 - A_2}{A_2} = \frac{N_1^0 + N_2^0 - N_2^0 e^{-a_2 \Delta x}}{N_2^0 e^{-a_2 \Delta a}} .$$

Das kann auch geschrieben werden:

$$w' = (w + 1)\, e^{a_2 \Delta x} - 1 .$$

Man findet also den richtigen Wert von w aus:

$$w = (w' + 1)\, e^{-a_2 \Delta x} - 1 . \tag{5}$$

Da a_2 oder L_2 einwandfrei bekannt ist, kann die Korrektur an dem gemessenen w-Wert angebracht und dann aus $L_1/L_2 = w\ L_1$ berechnet werden.

II. Bestimmung von w am Gesamtwasserstoffkanalstrahl in Wasserstoff.

Die Beobachtungen von W. Wien hatten ergeben, daß w praktisch unabhängig von der Strahlgeschwindigkeit ist, dagegen nahm w mit zunehmendem Druck zu. Für Wasserstoffkanalstrahlen (Gesamtstrahl) in Wasserstoff z. B. findet W. Wien bei einigen tausendsteln Millimeter Quecksilberdruck

$$\frac{n_1^0}{n_1^0 + n_2^0} = 0{,}15$$

oder $w = 0.176$, bei einigen hundertsteln Quecksilberdruck aber $w = 0{,}37$. Auf die Ausdehnung des Feldes hat W. Wien noch keine Rücksicht genommen. Die Länge seiner Kondensatoren betrug 1 cm.

A. Rüttenauer[1]), der im wesentlichen mit homogenen Atomstrahlen gearbeitet hat, findet, daß w unabhängig vom Druck zu sein scheint, dagegen stark von der Strahlgeschwindigkeit abhängt. Die Werte, die er angibt, sind viel größer als bei W. Wien und ähnlich, wie sie von Königsberger und Kutschewski gefunden wurden. Bei 8000 Volt Entladungsspannung soll w für Wasserstoffatomstrahlen in Wasserstoff 0,4 sein. Bei 31,000 Volt 0,66. Auch bei diesen Messungen ist die Feldausdehnung nicht berücksichtigt, obwohl anscheinend Kondensatoren von 3 cm Länge benutzt wurden. Hr. Rüttenauer[2]) führt den Unterschied zwischen den Beobachtungen von W. Wien und den seinigen darauf zurück, daß W. Wien

1) A. Rüttenauer, Zeitschr. f. Phys. S. 267. 1921.
2) A. Rüttenauer, Zeitschr. f. Phys. S. 385. 1920.

im Gesamtstrahl gemessen hat. Hierbei sollen Verunreinigungen durch schwere Atome, die besonders bei niedrigen Drucken stark hervortreten sollen, den Wert von w verkleinern. Hr. Rüttenauer behauptet, daß im großen Abstand von der Kathode, wo die schweren Atome absorbiert sind, auch Werte von w sich ergeben, die größer sind als in der Nähe der Kathode. Diese Behauptung habe ich in der Weise nachgeprüft, daß ich einmal in der Nähe der Kathode (Abstand etwa 10 cm) mit einem Kondensator von 1 cm Länge und 2 mm Plattenabstand w bestimmte und einmal mit einem Kondensator von ebenfalls 1 cm Länge und 1 mm Plattenabstand in großer Entfernung von der Kathode (Abstand 40 cm). Tab. I zeigt das Ergebnis. In der ersten Kolonne steht die Entladungsspannung in Volt, in der zweiten der Druck in mm Hg. w_1' sind die in 10 cm von der Kathode, w_2' die in 40 cm von der Kathode beobachteten Werte. Die Werte sind nicht wegen Feldausdehnung korrigiert.

Tabelle I.

Entladungsspannung	p	w_1'	w_2'
26000	0,013	0,270	0,329
23000	0,013	0,220	0,305
22400	0,0019	0,170	0,205
23000	0,0019	0,160	0,235

w_2' ergibt sich in der Tat größer als w_1', aber lange nicht so groß wie Hr. Rüttenauer angibt. Der Unterschied gegen die Werte von W. Wien ist nicht groß. Auch erkennt man deutlich die von W. Wien beobachtete Druckabhängigkeit. Trotzdem soll nicht behauptet werden, daß diese Druckabhängigkeit reell ist. Es schien vielmehr wahrscheinlich, daß sie mit der Ausdehnung des Feldes zusammenhängt; denn bei größeren Drucken sind die innerhalb des Feldes erfolgenden Umladungen zahlreicher als bei kleineren Drucken.

Nachdem mit Methode IV, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, L_2 bestimmt worden war, wurden mit der Formel (5) die beobachteten w-Werte korrigiert. Beobachtungen im Gesamtstrahl bei etwa 40 cm Abstand mit einer Spannung von 22000 Volt sind in Tab. II zusammengestellt.

Tabelle II.

p	w'	L_2	w
0,0013	0,17	50 cm	0,15
0,002	0,21	45	0,18
0,003	0,20	38	0,17
0,0045	0,19	31	0,15
0,008	0,22	23	0,16
0,01—0,015	0,27	16	0,19
0,02	0,29	11	0,18

w' sind die nicht korrigierten Werte. Sie zeigen eine deutliche Zunahme mit zunehmendem Druck. Bei den korrigierten Werten w ist der Gang verschwunden. Es bleiben hier nur die durch Beobachtungsfehler bedingten Unterschiede. Jeder Wert ist nur aus einer oder einigen wenigen Beobachtungen gewonnen. Im folgenden gebe ich noch eine Tabelle von W. Wien, die die von ihm beobachteten Werte

$$\frac{w'}{1+w'} = \frac{n_1^0}{n_1^0 + n_2^0} = a_1'$$

enthält. Mittels der von ihm beobachteten L_2-Werte sind die Korrekturen berechnet worden.

a_1 sind die korrigierten Werte. Die nicht sehr genauen Werte von L_2 dürften, da es sich nur um ein Korrektionsglied

Tabelle III.

p	L_2	a_1'	a_1
0,0039	50	0,166	0,149
0,0043	64	0,146	0,146
0,0046	63	0,158	0,158
0,0050	49	0,162	0,145
0,0051	64	0,120	0,120
0,0056	70	0,130	0,130
0,0058	44	0,150	0,131
		Mittel 0,147	Mittel 0,139
0,0188	18	0,168	0,120
0,0204	18	0,210	0,164
0,0208	15	0,194	0,138
0,0280	15	0,216	0,164
0,0290	10	0,222	0,140
0,0360	6	0,280	0,150
0,0390	7	0,259	0,152
0,0410	8	0,285	0,192
		Mittel 0,230	Mittel 0,152

handelt, genügen. Während der niedrigste beobachtete Wert von a_1 bei tiefen Drucken 0,12, der höchste bei hohen Drucken 0,285 ist, sind die Unterschiede durch die Korrektur fast verschwunden. Der kleinste Wert ist jetzt 0,12, der höchste 0,192 und dies liegt bereits innerhalb der Meßfelder dieser Meßreihe, da die einzelnen Werte wiederum aus nur einer oder wenigen Beobachtungen stammt. Ein Gang mit dem Druck ist bei den korrigierten Werten nicht mehr vorhanden.

Die Mittelwerte für niedrige und hohe Drucke bei den nichtkorrigierten Werten unterscheiden sich um fast 100 Proz., während die Mittelwerte für die korrigierten Werte rund 0,14 bzw. 0,15 also fast gleich sind. Zu beachten ist, daß die verschiedenen Werte bei sehr verschiedenen Spannungen (zwischen

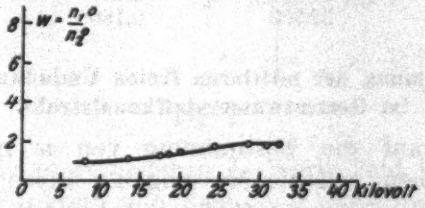


Fig. 1.

15000 und 35000 Volt) beobachtet wurden. Daraus folgt auch, daß eine große Spannungsabhängigkeit für a_1 oder w jedenfalls im Gesamtstrahl nicht vorhanden ist.

Die Gründe für die Verschiedenheit in der Größe der w-Werte in der Nähe und in größerem Abstand von der Kathode werden wir später aufklären. Zunächst läßt diese Verschiedenheit die Größe w im Gesamtkanalstrahl etwas undefiniert erscheinen. Trotzdem habe ich auch die Spannungsabhängigkeit im großen Abstande von der Kathode untersucht. Die Messungen wurden alle bei dem gleichen Druck von 0,001 mm Hg in Wasserstoff vorgenommen, gleichzeitig die neutralen freien Weglängen nach Methode IV gemessen und die Werte damit korrigiert. Jeder Wert wurde mehrmals beobachtet und das Mittel gebildet. Auf diese Weise ergab sich Tabelle IV. Die graphische Darstellung ist in Fig. 1 gegeben. Abszissen sind Entladungsspannungen, die aus der Parallelfunkenstrecke ermittelt wurden, Ordinaten die Werte von w.

Man erkennt ein deutliches Anwachsen mit der Spannung, bei einer Steigerung der Spannung von 8000 auf 32000 Volt auf den doppelten Wert. Niemals werden so große Werte beobachtet, wie Hr. Rüttenauer sie findet.

Tabelle IV.

Entladungs-spannung	w
8000	0,099
13500	0,11
17500	0,122
18500	0,139
20200	0,148
24000	0,174
28500	0,190
31000	0,187
32500	0,180

III. Bestimmung der mittleren freien Umladungswegläge im Gesamtwasserstoffkanalstrahl.

Ehe wir auf die Bestimmung von w mit homogenen Strahlen eingehen, soll die Messung der freien Weglängen im Gesamtstrahl in Wasserstoff kurz behandelt werden. Die näheren Einzelheiten der Anordnung werden im nächsten Abschnitt beschrieben werden. Hier geben wir nur eine kurze Darstellung der eigentlichen Meßeinrichtung. Der Kanalstrahl verlief in einem geerdeten Metallrohr und passierte in einem Abstand von etwa 40 cm von der Kathode eine Blende B. Unmittelbar dahinter trat er in ein 1 cm langes transversales elektrisches Feld ein (Kondensator C_1 mit einem Plattenabstand von 0,15 cm). In einem Abstand von 1 mm hinter C_1 trat der Strahl in einen langen Kondensator C_2 von im ganzen 9,8 cm Länge und 0,15 mm Plattenabstand. Die mit dem negativen Pol der Akkumulatorenbatterie verbundenen Platten beider Kondensatoren waren stets geerdet. 6 cm hinter dem Ende des langen Kondensators befand sich die lineare Thermosäule. Als Galvanometer wurde entweder ein Drehspuleninstrument von Hartmann und Braun oder bei geringen Intensitäten ein Panzergalvanometer verwendet. Aus der schematischen Fig. 2 ist auch die Spannungsschaltung ersichtlich. Als Spannungsquelle diente eine Akkumulatorenbatterie von 500 Volt. Mittels des Paraffinumschalters konnten

die Kondensatoren geerdet oder an Spannung gelegt werden. Man fand

$$\alpha_2 = \frac{1}{L_2} = \frac{1}{9{,}8} \ln \frac{A_1}{A_2},$$

wo A_1 den Galvanometerausschlag bedeutet, wenn nur C_1 an Spannung lag, A_2, wenn C_1 und C_2 an Spannung lagen. Jeder Wert wurde mindestens sechsmal bestimmt und das Mittel

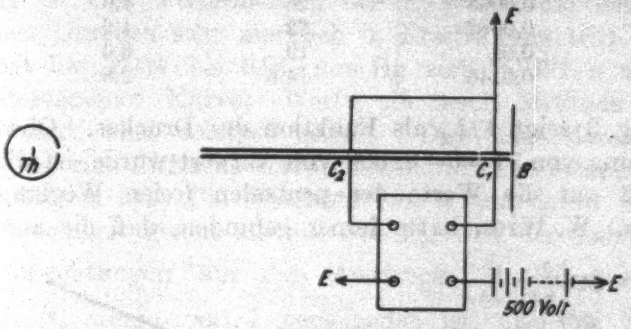


Fig. 2.

genommen. Die so gefundenen L_2-Werte sind in Zentimetern in Tab. V als Funktion von Spannung und Druck zusammengestellt. Die L_1-Werte sind mit Hilfe der w-Werte aus Tab. III berechnet.

Tabelle V.

Entladungsspannung: 11400 Volt

$w = 0{,}1$

p	L_2	L_1
0,0028	44	4,4
0,00545	31	3,1
0,0075	25	2,5
0,01	21	2,1
0,0174	12	1,2

Entladungsspannung: 21000 Volt

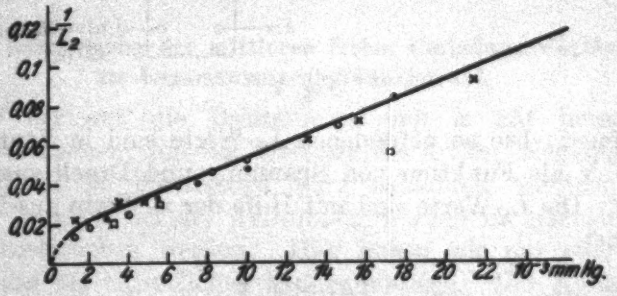
$w = 0{,}14$

0,0013	44	6,2
0,0035	32	4,5
0,0048	32	4,5
0,0082	22	3,1
0,013	16	2,2
0,0156	14	2
0,0214	11	1,5

Tabelle V (Fortsetzung).
Entladungsspannung: 32000 Volt
$v = 0{,}19$

p	L_2	L_1
0,0012	70	13,3
0,002	53	10
0,004	40	7,6
0,0065	26	4,9
0,0082	22	4,2
0,01	19	3,6
0,0146	14,6	2,8

Fig. 3 zeigt $1/L_2$ als Funktion des Druckes. Obwohl die Spannung von 11400—32000 Volt variiert wurde, ist dies ohne Einfluß auf die Werte der neutralen freien Weglängen geblieben. W. Wien hatte ferner gefunden, daß die auf Atmo-



• 11400 Volt, × 21000 Volt, o 32000 Volt, □ W. Wien.

Fig. 3.

sphärendruck umgerechneten freien Weglängen sich als größer ergaben, wenn man von den bei höheren Drucken gemessenen Werten ausging, als wenn man die bei niedrigen Drucken gemessenen Werte benutzt. Hierin muß man einen Widerspruch zu den Gesetzen der kinetischen Gastheorie erblicken. Die von mir beobachtete Druckabhängigkeit zeigt in präziser Fassung die von W. Wien gefundene Anomalie. Nach den Gesetzen der kinetischen Gastheorie sollte $1/L_2 = c\,p$ sein. Tatsächlich besteht aber von nahe 0,002 mm Hg aufwärts eine Beziehung von der Form:

$$\frac{1}{L_2} = a + b\,p.$$

Erst bei tieferen Drucken biegt die Kurve anscheinend um. Für $p = 0$ muß natürlich die Zahl der Zusammenstöße $1/L_2$

auch gleich Null werden. Auf die nähere Diskussion dieser Abweichungen kommen wir noch zurück. In der Figur sind auch einige von W. Wien beobachteten Werte eingetragen, die mit Methode III gewonnen sind. Bei tiefen Drucken fügen sie sich meinen Werten ziemlich gut ein. Die L_2-Werte sind nur etwas größer. Der Grund liegt darin, daß bei der Messung von w die Feldausdehnung nicht berücksichtigt ist. Die Wirkung ist eine Vergrößerung der L_2-Werte, die besonders bei hohen Drucken sehr merklich in Erscheinung tritt. Deshalb liegt der Wert bei 0,017 mm Hg von W. Wien wesentlich unter meiner Kurve. Werte, die nach Methode I gewonnen sind, sind weniger genau. Dies liegt daran, daß $(n_1/n_2 - w)$ eine Differenz von an sich schwer zu bestimmenden kleinen Größen ist. Die Resultate von w und damit L_1 sind ebenfalls weniger genau als die von L_2, weil der Fehler der Einzelbeobachtungen auf den Ausdruck $\frac{A_1}{A_2} - 1$, besonders wenn A_1/A_2 wenig von 1 verschieden ist, also bei kleinen Werten von w von viel größerem Einfluß ist, als auf den Ausdruck $\ln A_1/A_2$.

Auch für Methode I läßt sich die Korrektur wegen Feldausdehnung berechnen. Es mag genügen, hier zu bemerken, daß, wie ich mich durch Vergleichsmessungen überzeugt habe, die Methoden I, III und IV zu Resultaten führen, die innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmen.

Als Gesamtergebnis der Messungen im Gesamtstrahl kann gesagt werden, daß L_2 nicht merklich von der Strahlgeschwindigkeit abhängt, und vom Druck in der Weise, daß bei kleinen Drucken L_2 kleiner ist als aus einer Beziehung $\frac{1}{L_2} = c\,p$ folgen würde. $\frac{n_1^0}{n_2^0} = w$ erweist sich im Gegensatz zu den Resultaten von W. Wien als unabhängig vom Druck und etwas abhängig von der Geschwindigkeit, so daß w mit der Spannung zunimmt. Infolgedessen wird L_1 etwas abhängig von der Spannung, so daß L_1 mit zunehmender Geschwindigkeit zunimmt. Die Werte von L_1 sind wesentlich kleiner als die von L_2. Hier sind wir wieder in voller Übereinstimmung mit W. Wien.

Man kann indessen mit Recht gegen alle diese Beobachtungen einwenden, daß sie möglicherweise nichts Brauchbares aussagen, weil im Gesamtkanahlstrahl Teilchen sehr ver-

schiedener Art, Masse und Geschwindigkeit vorhanden sind. Etwas Bestimmtes über die Zusammensetzung eines sogen. „Wasserstoffkanalstrahles" kann indessen nicht ausgesagt werden, solange nicht die gesamte Zusammensetzung im magnetischen Spektrum energetisch untersucht ist. Dabei müßten für die Analyse fremder Bestandteile stärkere Felder benutzt werden. Solche Untersuchungen sind bisher nicht ausgeführt worden. Alle Angaben, die über die Gesamtzusammensetzung gemacht werden, beziehen sich auf Beobachtungen mit dem Phosphoreszenzschirm oder der photographischen Platte. Je nachdem das eine oder andere Beobachtungsmittel angewandt wird, sind die Ergebnisse ganz verschieden. Bekanntlich fand J. J. Thomson unter allen Umständen mit dem Phosphoreszenzschirm Wasserstoffstrahlen auch in den Kanalstrahlen anderer Gase in scheinbar so großer Menge, daß er auf eine Umwandlung der Elemente in Wasserstoff im Entladungsrohr schließen zu müssen glaubte. Anderseits findet T. Retschinsky[1]) unter gewissen Bedingungen im Wasserstoffkanal mit der photographischen Platte überhaupt keine Wasserstoffparabeln, sondern nur Parabeln des Sauerstoffs und Quecksilbers, unter besonderen Bedingungen sogar Quecksilber allein.[2]) Die Resultate sind zum Teil zu erklären aus der Verschiedenheit der Empfindlichkeit der Unteruschungsmethoden für verschiedene Teilchenarten. Irgendwelche quantitativen Schlüsse können aus ihnen jedenfalls nicht gezogen werden. Daß es Bedingungen gibt, bei denen in einem Wasserstoffkanalstrahl selbst bei guter Gasdurchströmung die Verunreinigungen sehr wesentlich überwiegen, wie A. Rüttenauer meint, muß als nicht sehr wahrscheinlich bezeichnet werden. Viel wichtiger scheint mir die seit den neueren Untersuchungen an Kanalstrahlen bekannte Tatsache, daß in den Kanalstrahlen zweiatomiger Gase mehrere verschiedene Geschwindigkeitsbereiche enthalten sind, nämlich:

1. die sogenannten schnellen Atome, die den größten Teil des Kathodenfalls als geladene Atome durchlaufen haben;

1) T. Retschinsky, Ann. d. Phys. 48. S. 546ff. 1915.

2) Der spezielle Fall, daß im Wasserstoffstrahl nur Hg beobachtet wurde, trat nur ein, wenn das Rohr vorher mit Sauerstoff betrieben war. Hier kommen wohl noch chemische Reaktionen als Erklärung in Betracht.

2. Moleküle, deren kinetische Energie der der schnellen Atome gleich ist und
3. langsamer Atome, die als Moleküle beschleunigt und dann in Atome zerfallen sind.

Sowohl T. Retschinsky als Verf.[1]) haben im Kanalstrahl zweiatomiger Gase ein Überwiegen der langsamen Atome gefunden, wenn man aus der gemessenen Energiekurve die Teilchenzahlkurve berechnet. Daraus würde folgen, daß z. B. im Gesamtwasserstoffkanalstrahl ein sehr beträchtlicher Bruchteil aller Teilchen eine viel kleinere Geschwindigkeit besitzt, als sich aus der Entladungsspannung errechnet. Diese Teilchen sind aber größtenteils ebenfalls Wasserstoffatome und nicht fremde Beimengungen.

Auch in dem von mir untersuchten Gesamtstrahl überwogen, wie ich nachweisen konnte, die langsamen Atome, deren Voltgeschwindigkeit nur halb so groß ist wie die der schnellen Atome und Moleküle. Man kann also hier die Parallelfunkenstrecke durchaus nicht als sicheres Maß für die Geschwindigkeit benutzen. Dies und nicht etwa fremde Bestandteile scheint mir weit mehr den Gesamtstrah vom homogenen Strahl zu unterscheiden. Indessen ist natürlich auch der Anteil an Molekülen und Verunreinigungen wohl zu beachten, zumal die kinetische Energie der langsamen Wasserstoffatome klein ist, so daß sie weniger auf das Thermoelement wirken als die schnellen Atome.

IV. Messung mit homogenen Wasserstoffatomstrahlen in Wasserstoff.

1. Methode und Anordnung.

Für die Messungen mit homogenen Strahlen scheint an sich die von uns als Methode II bezeichnete Methode die am meisten geeignete zu sein. Denn um einen homogenen Strahl zu erhalten, muß der Gesamtstrahl mit Hilfe eines elektrischen und ihm parallelen magnetischen Feldes zerlegt werden, und es muß dann etwa der Kopf der Atomparabel ausgeblendet werden, wie W. Hammer[2]) es als erster gemacht hat. Der homogene Strahl ist, wenn er die Felder verläßt, ganz geladen und man kann nun untersuchen, bis zu welchem Bruchteil

1) E. Rüchardt, Ann. d. Phys. **48**. S. 838. 1915.

2) W. Hammer, Phys. Zeitschr. **12**. S. 1077. 1911 und Ann. d. Phys. **43**. S. 653. 1914.

er sich wieder neutralisiert hat, wenn er die Strecke x bis zu einem weiteren elektrischen Feld durchlaufen hat. Das ist aber gerade die Methode II. w ist dabei nur in sehr großem Abstande oder bei höheren Drucken zu bestimmen, wenn der Strahl wieder im Gleichgewicht ist. Diese Methode hat A. Rüttenauer angewandt und in ähnlicher Weise haben auch Königsberger und Kutschewski beobachtet. Wir werden später die Bedenken, die gegen diese Methode vorzubringen sind, erörtern. Mir schien es wünschenswert, bei der von mir am Gesamtstrahl benutzten Methode zu bleiben und Methode II nur gelegentlich zum Vergleich hinzuzunehmen.

Die Anordnung ist in Fig. 4 gezeichnet. Die Kathode K_1 bestand aus einem Eisenzylinder von 4 cm Durchmesser, 4 cm

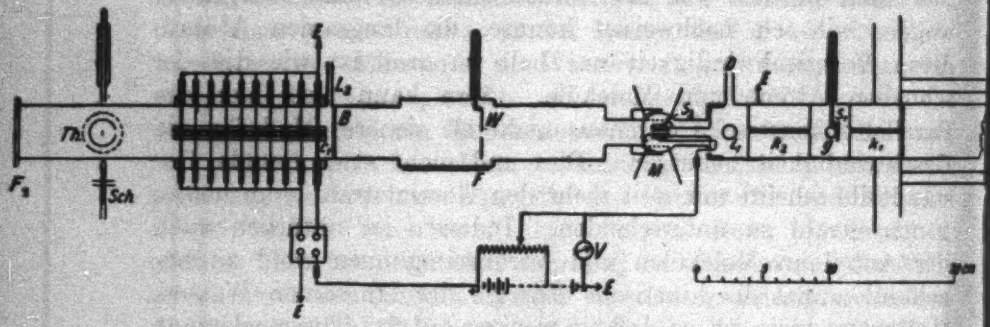


Fig. 4.

Länge, mit einer Bohrung von 1,8 mm. Sie hatte eine Aluminimumstirn, die vom Rande etwas abgesetzt war. Dies trägt sehr wesentlich zur Vermeidung von kleinen Funken bei, die leicht an der Berührungsstelle zwischen Glaswand und Kathode auftreten und die Ruhe der Entladung beeinträchtigen. Außerdem war immer für eine vollkommen saubere Oberfläche der Aluminiumfläche zu sorgen. Die Kathode war in ein Messingrohr eingelötet und ebenso ein gleichartiger durchbohrter Eisenzylinder von 4,5 cm Länge K_2. Auch das ganze Beobachtungsrohr bestand aus Messing, und war ebenso wie die Kathode geerdet. Zwischen K_1 und K_2 bei G wirkte die rotierende Gaedepumpe. S_1 ist eine Klappe zum Abschirmen der Strahlen. Bei D wirkte eine Diffusionspumpe. Die rotierende Pumpe wurde bei diesen Versuchen gleichzeitig als Vorpumpe für die Diffusionspumpe benutzt. Mit dieser An-

ordnung konnten beträchtliche Druckunterschiede zwischen Beobachtungs- und Entladungsraum aufrechterhalten werden. Der Kanalstrahl trat nun in einen Kugelschliff[1]) S_2 aus Messing ein, in dessen Mitte das erste elektrische Feld C_0 lag, bestehend aus einem Kondensator von 1 cm Länge und 2 mm Plattenabstand. Der Schliff hielt, wenn mit hartem Gummifett gefettet, ausgezeichnet dicht, so daß durch Drehen des Schliffes dem Beobachtungsrohr jede passende Orientierung gegen das Entladungsrohr gegeben werden konnte. Fig. 5 zeigt die Kugel von vorn. Aus dieser Figur ersieht man, wie das magnetische Feld von außen durch den Magneten M erzeugt wurde. C_0 konnte mit Hilfe der aus der Figur ersichtlichen Potentiometerschaltung auf eine passende Spannung gebracht werden, die maximal 500 Volt betrug. Der abgelenkte Strahl fiel nun auf den Wiellemitschirm W aus Glas, der eine Bohrung in der Mitte hatte. Auf dem Schirm wurden dann durch das Glas-

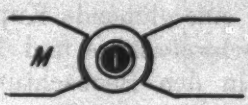


Fig. 5.

fenster F hindurch die Parabeln sichtbar. Das ganze Rohr war auf einer schweren Eisenschiene montiert und konnte vertikal mittels Schlitten und feiner Schraube horizontal ebenfalls mit einer Schraube so gedreht werden, daß der Kopf der schnellen Atomparabel das Diaphragma von W passierte. Dann wurde W fortgeklappt und die Messingblende B diente zur eigentlichen Ausblendung. Der homogene Atomstrahl trat nun in den bereits früher beschriebenen Raum ein, in dem der Kondensator C_1 und 1 mm von ihm entfernt, der lange Kondensator von 9,8 cm Länge lag. Dieser bestand eigentlich, wie es die Figur zeigt, aus neun einzelnen Kondensatoren von je 1 cm Länge, zwischen denen Abstände von 1 mm bestanden. Dadurch konnte die Gesamtlänge des langen Kondensators variiert und gelegentlich auch Methode I zur Kontrolle hinzugezogen werden. Wir wollen die Kondensatoren, die gewöhnlich zu einem langen Kondensator vereinigt waren, wie in der Figur gezeichnet, mit C_2 bis C_{10} bezeichnen. Die Zuführungen

1) Hrn. W. Hammer bin ich für die freundlich briefliche Mitteilung seiner Erfahrungen mit Kugelschliffen zu Danke verpflichtet.

zu diesen Kondensatoren waren, einzeln isoliert, hinausgeführt. C_1 war von C_0 25,5 cm entfernt. Th. ist eine sehr empfindliche, aus fünf hintereinander geschalteten Elementen bestehende Thermosäule von Zeiss, die sich durch sehr geringe Trägheit auszeichnete. Sie konnte in einem in der Figur punktiert angedeuteten Ansatz aus dem Strahlengang mittels eines Schliffes hinaufgezogen werden, wenn man durch das Fenster F_2 in das Rohr hineinsehen wollte. Die Empfindlichkeit des Panzergalvanometers betrug etwa 10^{-10} Amp. pro Skalenteil bei 10 Ohm Widerstand und etwa 2 m Skalenabstand. Das Entladungsrohr war durch einen Eisenschutz vor den Einwirkungen des Magneten geschützt. Als Stromquelle diente entweder eine Wersemaschine oder eine 20plattige Influenzmaschine von Leuner, die sich beide gleich gut bewährten. Der Wasserstoff wurde mit einem Kippschen Apparat aus Zn und Schwefelsäure erzeugt, durch saure und basische Kaliumpermanganatlösung gereinigt, über eine glühende Kupferspirale geleitet und über konzentrierter Schwefelsäure und P_2O_5 getrocknet. Das Gas wurde getrennt in den Beobachtungs- und Entladungsraum dauernd durch enge Kapillaren eingeleitet und abgepunkt. Der Druck konnte mit einem Mc Leodschen Manometer bei L_1 oder L_2 gemessen werden. Hg-Dämpfe wurden stets sorgfältig mit fester Kohlensäure und Aceton oder flüssiger Luft ferngehalten. Es ist klar, daß die von mir benutzte Methode eine große Empfindlichkeit der Meßapparate und eine außerordentliche Konstanz der Entladung zur Vorbedingung hat. Andererseits besitzt sie alle früher geschilderten, für Methode IV charakteristischen Vorteile und ist vor allem frei von möglichen Störungen durch das weit entfernte Magnetfeld, das durch seine Streuung immer verdächtig ist. In dieser Anordnung wird also bei S_2 ein homogener geladener Strahl vom Gesamtstrahl abgespalten auf dem Wege bis C_1 hat er sich zum Teil neutralisiert. Hier wird ihm mittels C_1 der Rest der Ladung entzogen, so daß in dem langen Kondensator nunmehr ein neutraler homogener Atomstrahl eintritt. Die Messung von L_2 geht nun gerade so vor sich wie im Gesamtstrahl. Dieser kleine Rest des Gesamtstrahls, dessen Umladungen hier beobachtet werden, bedarf aber natürlich zu seiner Messung weit größerer Empfindlichkeit der Hilfsmittel. Die Galvanometerausschläge betrugen bei mittlerer Strahl-

geschwindigkeit 100—200 Skalenteile. Da die Thermosäule gegen Temperaturveränderungen im Zimmer sehr empfindlich war, habe ich immer zeitlich beobachtet und ein etwaiges langsames Kriechen des Nullpunktes eliminiert, wenn es nötig war. Die Spannung von 500 Volt, die auch hier als Ablenkungsspannung dient, war mehr als ausreichend, um alle geladenen Atome hinlänglich weit aus dem Strahlengang abzulenken. Die einzelnen Beobachtungen wurden stets mehrfach ausgeführt und gemittelt. Die Übereinstimmung war meist sehr gut. Ein Beispiel zeigt Tabelle VI.

Tabelle VI.

$p = 0{,}0039$ Spannung 29500 Volt

A_1 (Ausschlag mit C_1)	A_2 (Ausschlag mit C_1 bis C_{10})	A_1/A_2
158	111	1,42
161	109	1,48
162	112	1,45
162	113	1,44
		Mittel 1,45

$$\frac{1}{L_2} = \frac{1}{9{,}8} \cdot \ln 1{,}45 = 0{,}038; \quad L_2 = 26{,}4 \text{ cm}.$$

Die Entladungsspannung wurde durch eine Parallelfunkenstrecke von 1 cm Radius gemessen und die Spannung aus der Tabelle von Heydweiller in Kohlrauschs Praktischer Physik entnommen.

Die wahre Geschwindigkeit der homogenen Wasserstoffatomstrahlen bei verschiedenen Entladungsspannungen wurde in der Weise bestimmt, daß bei möglichst hohem Vakuum im Beobachtungsraum nur elektrisch mit C_0 abgelenkt wurde und mittels zweier, auf dem Wiellemitschirm angebrachter Strichmarken im Abstand von 0,8 cm die Ablenkung gemessen wurde, die das erste Maximum (schnelle Atome) erfuhr. Um diese Ablenkung zu erzielen, war je nach der Geschwindigkeit eine verschieden große ablenkende Spannung notwendig, die jeweils am Voltmeter V abgelesen werden konnte. Es sei:

V_0 Entladungsspannung in Volt.
V_a Ablenkende Spannung in Volt.
v Strahlgeschwindigkeit.
V_x Beschleunigende Spannung.

$1 + \frac{1}{\lambda}$ Abstand von C_0 bis W (13 cm).
λ Länge des Feldes (1 cm).
d Abstand der Kondensatorplatten (0,2 cm).
x Elektrische Ablenkung (9,8 cm).

Dann gilt:

$$x = \frac{Ke}{mv^2} = \frac{V_a \lambda \left(l + \frac{\lambda}{2}\right) e}{d v^2 m},$$

$$\frac{m v^2}{2} = e V_x = \frac{V_a \lambda \left(l + \frac{\lambda}{2}\right) e}{2 d x},$$

$$V_x = \frac{V_a}{x} \frac{\left(l + \frac{\lambda}{2}\right) \lambda}{2 d} = 32{,}5 \frac{V_a}{x} = 40{,}6\, V_a,$$

$$v = \sqrt{\frac{2e}{m} V_x} = \sqrt{\frac{2e}{m} \frac{V_x}{V_0}} \sqrt{V_0}.$$

Folgende Tabelle gibt die Messungen:

Tabelle VII.

x	Funke	V_0	V_x	V_x/V_0	$v \cdot 10^{-8}$ cm/sec
0,8	6	20400	17400	0,85	1,74
0,8	7,5	24600	19100	0,78	1,91
0,8	8	26000	19500	0,75	1,97
0,8	8,4	27000	21500	0,79	2,03
0,8	10	30800	22500	0,73	2,14
0,8	12	34500	24000	0,70	2,26
				Mittel 0,77	

also errechnete sich v aus:

$$v = 1{,}22 \sqrt{V_0}\ 10^8,$$

wenn V_0 im Volt gemessen ist und v in cm/sec berechnet werden soll. Eine derartige bestimmende Geschwindigkeit sollte immer an der eigenen Apparatur durchgeführt werden, da V_x/V_0 mit der Röhrenform und Entladungsart variiert.

Die freien Weglängen an den langsamsten Strahlen wurden bei hohen Spannungen gemessen durch Einstellen auf das Maximum der langsamen Atome. Wegen ihrer großen Zahl war dann die Beobachtung besser durchzuführen, als wenn man bei niedriger Spannung auf schnelle Atome eingestellt hätte.

2. Resultate für L_1, w und L_1 mit homogenen Wasserstoffatomstrahlen im Wasserstoff.

Die Bestimmung der Größe w mit homogenen Strahlen erwies sich als recht schwierig. Erstens handelte es sich um Messung kleiner Ausschlagsdifferenzen mit einer sehr empfindlichen Anordnung, zweitens mußte sehr darauf geachtet werden, daß der homogene Strahl wirklich wieder im Gleichgewicht war. Es zeigte sich, daß dies zutraf, wenn der Druck größer war als 0,006 mm Hg, falls mit Kondensator C_1 beobachtet wurde. Kontrolliert wurde dies dadurch, daß w einmal mit C_1 und dann mit C_{10} bestimmt wurde, dessen Abstand von C_0 10 cm größer war. Ergab sich in beiden Fällen der gleiche Wert, so war der Strahl im Gleichgewicht. Die Korrektur wegen Feldausdehnung wurde wie früher angebracht. Innerhalb des

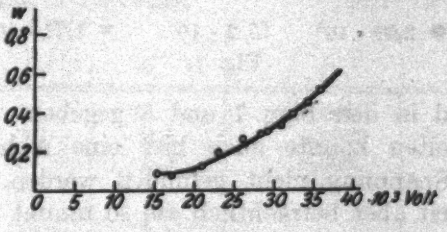


Fig. 6.

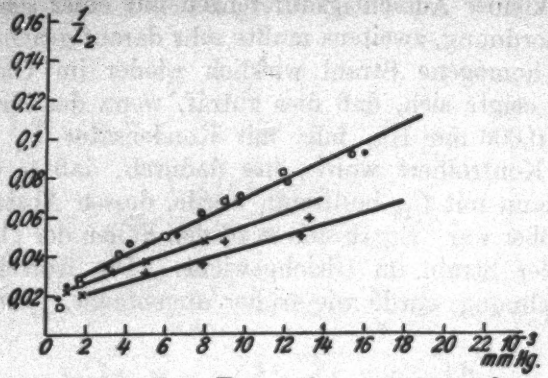
brauchbaren Druckbereiches, also von 0,006 mm Hg aufwärts zeigten sich die so korrigierten Werte auch jetzt vom Druck unabhängig. Z. B. ergab sich in einem Falle

$p = 0{,}006$	$w = 0{,}81$
$p = 0{,}009$	$w = 0{,}86$
$p = 0{,}012$	$w = 0{,}84$

was ganz innerhalb der Fehlergrenzen liegt.

Die für verschiedene Spannungen gefundenen Werte sind in Tab. VII und Fig. 6 gegeben. Die Spannungsabhängigkeit ist größer als im Gesamtstrahl. Bei niedrigen Geschwindigkeiten stimmen die Werte im Gesamtstrahl mit denen im homogenen Strahl überein, bei größeren Geschwindigkeiten sind die Werte im homogenen Strahl größer. Dies erklärt sich zwanglos durch die beträchtlichen Beimengungen langsamer Atome im Gesamtstrahl, ebenso erklärte sich jetzt, weshalb im Gesamtstrahl in der Nähe der Kathode w kleiner

ausfällt als im großen Abstand; in der Nähe sind mehr langsame Atome im Strahl vorhanden, in größerer Entfernung ist ihre Zahl wegen stärkerer Absorption der langsamen Strahlen geringer. Die Werte von L_2 und L_1 sind ebenfalls in der



○ 2,26 · 10^8 ● 2,09 · 10^8 □ 2 · 10^8 × 1,77 · 10^8 + 1,6 · 10^8

Fig. 7.

Tab. VIII und in den Figg. 7 und 8 gegeben. Bei größeren Geschwindigkeiten konnte auch hier eine Abhängigkeit von L_2 von der Spannung nicht gefunden werden. Nimmt die Geschwindigkeit aber beträchtlich ab, so nimmt L_2 wenig aber

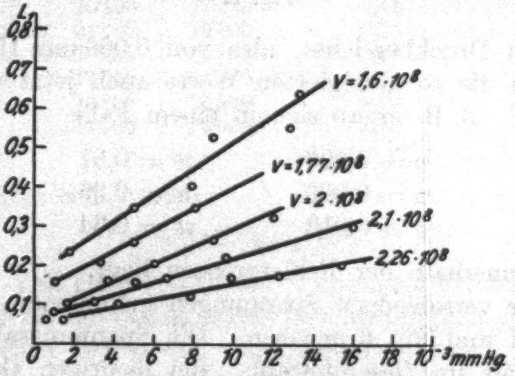


Fig. 8. H in H_2.

doch deutlich zu. Dies steht im Gegensatz zu den Angaben von A. Rüttenauer, der eine starke Zunahme von L_2 mit zunehmender Geschwindigkeit findet. L_1 nimmt dagegen mit zunehmender Geschwindigkeit beträchtlich zu. Die Druckabhängigkeit ist ganz ähnlich wie im Gesamtstrahl. Auch die

Größen von L_2 sind nicht sehr von den im Gesamtstrahl beobachteten verschieden.

Tabelle VIII.

Geschwindigkeit: $2{,}26 \cdot 10^8$ cm/sec $w = 0{,}45$			$2{,}09 \cdot 10^8$ cm/sec $w = 0{,}3$		
p	L_2	L_1	p	L_2	L_1
0,0017	35	16	0,0006	53	16
0,0042	21	9,5	0,001	40	12
0,0078	16	7	0,003	29	8,7
0,0098	14,4	6,5	0,005	22	6,6
0,0122	13	5,8	0,0066	20	6
0,0154	11	5	0,0096	15	4,5
			0,016	11	3,3

Geschwindigkeit: $2 \cdot 10^8$ cm/sec $w = 0{,}25$			$1{,}77 \cdot 10^8$ cm/sec $w = 0{,}14$		
p	L_2	L_1	p	L_2	L_1
0,0007	68	17	0,001	43	6
0,0017	37	9,4	0,0033	32	4,5
0,0037	25	6,3	0,005	27	3,8
0,006	20	5	0,008	21	2,9
0,009	15	3,8			
0,012	12,3	3,1			

Geschwindigkeit: $1{,}6 \cdot 10^8$ cm/sec $w = 0{,}09$			Entladungs-spannung	w
p	L_2	L_1		
0,0018	47	4,2	36000	0,51
0,005	32	2,9	34500	0,45
0,0079	28	2,5	32500	0,39
0,009	21	1,9	30800	0,33
0,0128	20	1,8	29000	0,30
0,0132	17	1,5	28500	0,28
			26000	0,26
			23000	0,19
			21000	0,13
			17200	0,08
			15400	0,09

3. Zur Kritik der Beobachtungen von A. Rüttenauer.

Die schon mehrfach erwähnten Arbeiten von A. Rüttenauer, in denen stets Methode II benutzt wird, führen zu

Ergebnissen, welche weder quantitativ noch qualitativ mit den meinigen oder denen von W. Wien übereinstimmen. Folgende Zusammenstellung soll das erläutern.

Rüchardt	Rüttenauer
w für homogene H-Strahlen in H_2.	
Nicht linear mit der Spannung zunehmend.	Linear mit der Spannung zunehmend.
0,1 bis 0,5 zwischen 15000 und 35000 Volt.	0,4 bis 0,7 zwischen 8000 und 35000 Volt.
Vom Druck nicht merklich abhängig.	Vom Druck nicht merklich abhängig.
L_2 für homogene H-Strahlen in H_2.	
Wenig mit abnehmender Spannung wachsend.	Stark mit abnehmender Spannung abnehmend.
Druckabhängigkeit: linear.	Druckabhängigkeit $1/L_2 = f(p)$ kompliziert; linear bei hohen und tiefen Drucken, Inflexion bei mittleren Drucken.
L_1 für homogene H-Strahlen in H_2.	
Viel kleiner als L_2	Nur wenig kleiner als L_2.
Wachsend mit zunehmender Spannung.	Wachsend mit zunehmender Spannung.
Druckabhängigkeit vom gleichen Charakter wie bei L_2.	

Nur bei niedrigen Spannungen besteht eine einigermaßen befriedigende Übereinstimmung in den Werten von L_2, sonst betragen die Werte von L_2 bei Hrn. Rüttenauer etwa das Doppelte der meinigen, während die L_1-Werte etwa 4—5mal so groß sind wie bei mir. Dieser letzte Unterschied liegt zum großen Teil in den großen w-Werten von Hrn. Rüttenauer begründet. Es war mir möglich, wenigstens bei tiefen Drucken zu Vergleichszwecken die Rüttenauersche Methode zu benutzen. Es wurde dabei der Ausschlag A_1 des Galvanometers gemessen, wenn keiner der Meßkondensatoren eingeschaltet war, dann wurde C_1 eingeschaltet und der Ausschlag A_2 gemessen. Dann ist

$$\frac{1}{L} = \frac{1}{L_1} + \frac{1}{L_2} = \frac{1}{x} \ln \frac{\frac{n_1}{n_2} + 1}{\frac{n_1}{n_2} - w},$$

wobei

$$\frac{A_1 - A_2}{A_2} = \frac{n_1}{n_2}$$

und

$$L_2 = L \frac{w+1}{w}, \quad L_1 = L(w+1).$$

Die Strecke x zwischen C_0 und C_1 betrug 25,5 cm. Die auf diese Weise gemessene und mittels meiner w-Werte berechneten Werte von L_1 und L_2 ergaben sich auch immer größer als die nach der von mir benutzten Methode.

Ein Beispiel soll dies zeigen.

Spannung: 29000 Volt, $p = 0{,}001$ mm Hg, $w = 0{,}326$.

Methode IV:	$L_2 = 38{,}3$ cm	$L_1 = 12{,}5$ cm
Methode II:	$L_2 = 104$ „	$L_1 = 34$ „

Hier liefert also Methode II etwa den dreifachen Wert für L_1 und L_2 gegenüber Methode IV. Der Grund für die Abweichungen der Messungen ist also nicht allein in den Unterschieden der w-Werte begründet. Der Grund ist vielmehr wahrscheinlich darin zu suchen, daß der geladene Strahl auch nach dem Verlassen des eigentlichen ablenkenden Feldes dem magnetischen Streufeld unterworfen ist. Die Folge davon ist, daß jedes innerhalb dieses Streufeldes neutralisierte Teilchen tangential zur leicht gekrümmten Strahlrichtung weiterfliegt und auf diese Weise ein Strahl entsteht, der in seinem Querschnitt keinen homogenen Ladungszustand besitzt. Der Phosphoreszenzfleck nimmt dann eine etwas verlängerte, elliptische Gestalt an, was besonders bei höheren Drucken zu beobachten ist. Der stärker abgelenkte Teil des Fleckes muß dabei offenbar reicher an geladenen Teilchen sein als der weniger abgelenkte. Wendet man nun enge Blenden an, so kann man verschiedene Teile des Fleckes ausblenden und man sollte erwarten, dann nach der Methode von Hrn. Rüttenauer auch verschiedene Werte für die freien Weglängen zu erhalten. Es wird dabei keiner der beiden Werte richtig sein, weil die Voraussetzung für die Gültigkeit der Theorie ist, daß das Ladungsgleichgewicht sich ungestört lediglich unter dem Einfluß der Zusammenstöße herstellt, was hier nicht der Fall ist. Folgende Versuche sollen die Änderung der freien Weglänge mit der Stelle der Ausblendung zeigen.

Spannung: 29000 Volt, $p = 0{,}00105$ mm Hg.

Stärker abgelenkter Teil des Atomparabelkopfes

Methode II:	$L_2 = 95$	Methode IV:	$L_2 = 45{,}4$
	$L_1 = 32$		$L_1 = 14{,}8$

Weniger abgelenkter Teil des Atomparabelkopfes

Methode II:	$L_2 = 69$	Methode IV:	$L_2 = 45$
	$L_1 = 23$		$L_1 = 15$

Spannung: 32500 Volt, $p = 0{,}002$ mm Hg.

Stärker abgelenkter Teil des Atomparabelkopfes

Methode II:	$L_2 = 80$	Methode IV:	$L_2 = 31{,}0$
	$L_1 = 30$		$L_1 = 12$

Weniger abgelenkter Teil des Atomparabelkopfes

Methode II:	$L_2 = 61$	Methode IV:	$L_2 = 32{,}5$
	$L_1 = 23$		$L_1 = 12{,}4$

Während die nach meiner Methode gewonnenen Werte von der Art der Ausblendung unabhängig sind, zeigen sich beträchtliche Unterschiede bei der Methode von Hrn. Rüttenauer. Dies zeigt, daß neben den Umladungen noch das Streufeld eine Rolle spielt. Bei Hrn. Rüttenauer mag die Magnetfeldstreuung vielleicht kleiner gewesen sein als bei mir, doch waren auch seine Abstände kleiner, so daß er in vielen Fällen in großer Nähe des Magneten arbeitete, nämlich im Abstand von 12 cm. Meine Messungen sind in sehr großem Abstande vom Magneten mit einem stets neutralen Strahl ausgeführt.

Die Unterschiede in den w-Werten bei mir und Hrn. Rüttenauer sind auf andere Gründe zurückzuführen. Erstens wurden von Hrn. Rüttenauer 3 cm lange Kondensatoren benützt und die Feldausdehnung nicht berücksichtigt. Die Korrektur ist aber bereits sehr beträchtlich. Zweitens genügt es nicht, wenn diese Korrektur nicht beachtet wird, das Vorhandensein des Ladungsgleichgewichtes dadurch zu konstatieren, daß mit Steigerung des Druckes w sich nicht ändert. Angenommen nämlich bei einem Drucke p_1 sei noch kein Gleichgewicht vorhanden, dann wird w zu groß gefunden. Steigert man p_1 auf p_2, dann wird w zwar kleiner, weil man dem Gleichgewicht näher kommt, aber andererseits wieder größer, weil mit Steigerung des Druckes die Zahl der Umladungen innerhalb des Feldes zunimmt, wodurch w scheinbar vergrößert wird. So kann w nahezu unverändert bleiben, vom Drucke fast unabhängig erscheinen und doch viel zu groß sein. Für die Messungen im Gesamtstrahl, die Hr. Rütte-

nauer anführt, gelten diese Einwendungen nur zum Teil. Die Benutzung der Korrektur führt hier auch zu einer Erniedrigung der Werte, doch bleiben sie immer noch viel zu groß; auch ist es nicht verständlich, daß keine Druckabhängigkeit gefunden wurde. Wie die Korrektur die Werte von Hrn. Rüttenauer verändert, soll an einem Beispiel gezeigt werden. Hr. Rüttenauer findet bei einer Spannung von 31,500 Volt $w' = 0{,}66$, nach der Formel

$$w = (w' + 1)\, e^{-a_2 \Delta x} - 1$$

mit $\Delta x = 3$ und meinen für die benutzten Beobachtungsdrucke 0,0133 mm Hg und 0,0164 mm Hg gültigem a_2-Werte findet man, daß $w = 0{,}66$ sich erniedrigt, aus der einen Beobachtung auf $w = 0{,}3$, aus der anderen $w = 0{,}25$. Ich habe für die Spannung 31,500 Volt sogar einen etwas höheren Wert: 0,36 gefunden.

Endlich möchte ich einige Worte über die Messungen Hrn. Rüttenauers an H_2-Strahlen hinzufügen. Es ist bei dem starken Zerfall der H_2-Moleküle in H-Atome, der besonders bei höheren Drucken und Geschwindigkeiten hervortritt, sehr wahrscheinlich, daß bereits der erste Neutralisierungsvorgang hier meist mit einem Zerfall verbunden ist. Es ist deshalb fraglich, ob man überhaupt von einem Ladungsgleichgewicht sprechen kann. Wenn man w in großem Abstande von der Kathode bestimmt, hat man jedenfalls einen großen Teil langsamer Atome im Strahl, und nur zum Teil Moleküle. Daß tatsächlich die Zahl der neutralen Moleküle im Kanalstrahl überhaupt nur sehr gering ist, zeigt die äußerst schwache bewegte Intensität des Viellinienspektrums, dessen Dopplereffekt kürzlich von H. Rau nach langen vergeblichen Bemühungen mit äußerst langen Expositionszeiten an einer Anzahl von Linien nachgewiesen werden konnte.

Ohne behaupten zu wollen, die Gründe für die Unterschiede der Ergebnisse in der Messung der freien Weglänge von Hrn. Rüttenauer und mir völlig aufgeklärt zu haben, glaube ich doch, daß der Ort, wo sie zu suchen sind, gewiesen ist.

V. Versuche mit Wasserstoffatomstrahlen in Stickstoff und Sauerstoff.

Bei den Messungen der freien Weglängen von Wasserstoffatomstrahlen in anderen Gasen war eine noch sorgfältigere

Trennung von Entladungs- und Beobachtungsraum erforderlich. Die rotierende Pumpe wurde deshalb nur als Vorpumpe benutzt, während in der Kathode bei G eine zweite Diffusionspumpe pumpte. Dadurch konnte der Beobachtungsraum praktisch völlig frei von Wasserstoff gehalten werden. Man konnte den Druck im Beobachtungsraum in sehr weiten Grenzen variieren, ohne daß dadurch die Spannung merklich beeinflußt wurde. Die Beobachtungen wurden in Stickstoff und Sauerstoff ausgeführt. Beide Gase wurden Stahlbomben entnommen. Wurde die Stickstoffzuströmung ganz abgestellt und der Wasserstoffdruck im Entladungsrohr auf den höchsten benutzten Wert gebracht, so zeigte das Manometer im Beobachtungsraum zirka 0,0001 mm Hg, deshalb ist bei den höheren

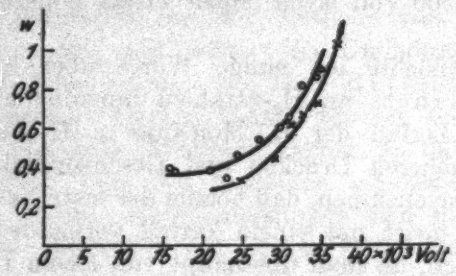


Fig. 9. o H in N_2. × H in O_2.

Stickstoffdrucken der Wasserstoffpartialdruck gänzlich zu vernachlässigen. Bei niedrigen Drucken von etwa 0,001 mm Hg habe ich zur Kontrolle auch in das Entladungsrohr Stickstoff einströmen lassen, um sicher zu sein, in praktisch reinem Stickstoff zu arbeiten. Man bekommt dann natürlich wesentlich Stickstoffstrahlen; es sind aber immer auch etwas Wasserstoffstrahlen vorhanden. die durch das elektrische und magnetische Feld ausgesondert werden können. Die Ausschläge am Galvanometer sind dann natürlich ziemlich klein. Unterschiede, die größer sind als die möglichen Meßfehler, habe ich durch diese Abänderung nicht erhalten, wodurch bewiesen ist, daß auch bei niedrigen Drucken keine merklichen Fehler durch den geringen Wasserstoffpartialdruck entstehen.

Die Beobachtungen mit Stickstoff sind in Tab. IX und Figg. 9, 10, 11 zusammengestellt. Der Gesamtcharakter der Druck- und Spannungsabhängigkeit ist der gleiche geblieben,

nur scheint L_2 noch weniger von v abzuhängen als im Wasserstoff. Die Meßgenauigkeit reicht gerade noch aus, um sie zu konstatieren.

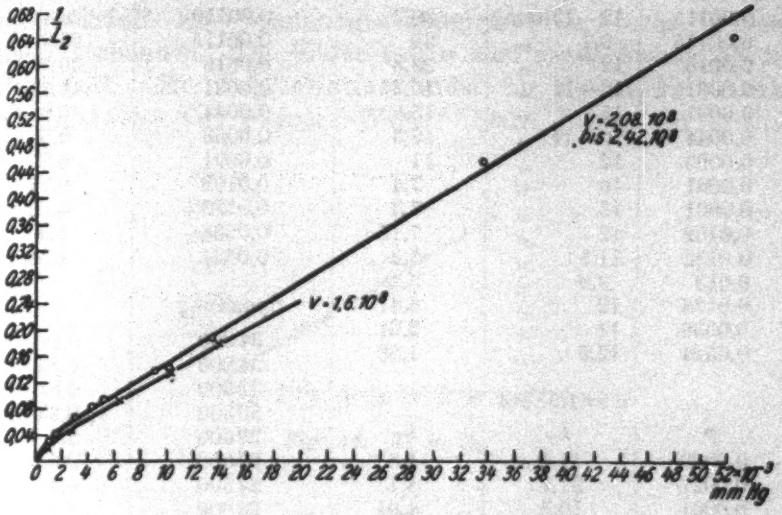


Fig. 10. H in N_2.

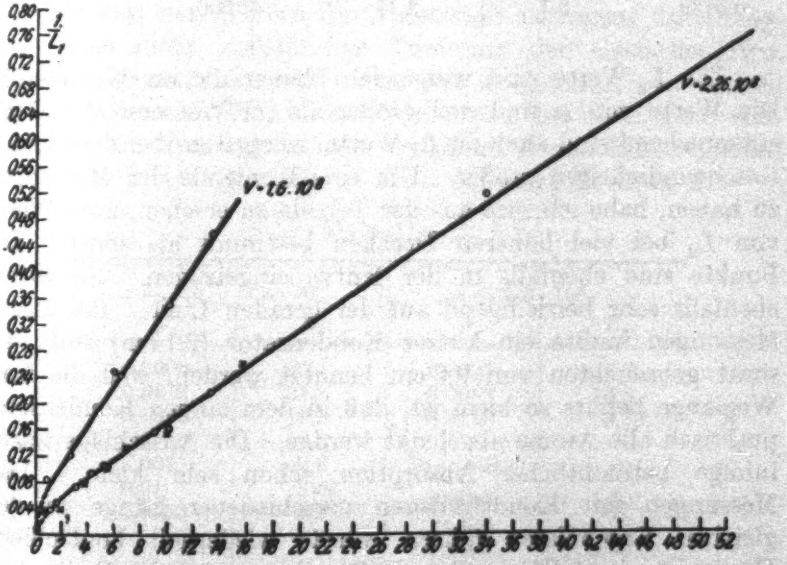


Fig. 11. o H in N_2. × H in O_2.

Tabelle IX.

$v = 2{,}35 - 2{,}1 \cdot 10^8$			$v = 2{,}26 \cdot 10^8$	
p	Funke	L_2	p	L_1
0,0011	12—13 mm	30,7	0,00110	26,4
0,00115	9,7 „	32	0,00115	26,9
0,0016	12 „	23,8	0,0016	20,5
0,0031	12—13 „	15,3	0,0031	13,3
0,0031	15 „	15,6	0,0044	10,6
0,0044	10—14 „	12,3	0,0053	9,5
0,0053	12 „	11	0,0091	6,37
0,0091	10 „	7,4	0,0102	6,15
0,0091	12 „	7,3	0,0133	4,56
0,0102	12 „	7,15	0,0336	1,9
0,0132	11,8 „	5,3	0,0524	1,34
0,013	9,5 „	5,4		
0,0138	12 „	5,41	Spannung	w
0,0336	11 „	2,21	34800	0,89
0,0524	12,5 „	1,56	34200	0,86
			32500	0,81
	$v = 1{,}6 \cdot 10^8$		30800	0,63
p	L_2	L_1	29600	0,6
0,0009	47,5	11,8	27000	0,54
0,0027	21,4	8,15	24300	0,46
0,0061	10,6	4,04	23000	0,36
0,0065	10,8	4,1	20800	0,38
0,0102	7,5	2,85	16250	0,38
0,0138	5,7	2,17	16000	0,39

Die L_2-Werte sind wesentlich kleiner als im Wasserstoff. Die Werte von w sind viel größer als im Wasserstoff. Dementsprechend sind auch die L_1-Werte, wenigstens bei den kleinen Geschwindigkeiten größer. Um eine Kontrolle der Messungen zu haben, habe ich, wie aus der Tabelle zu ersehen, zwei Werte von L_2 bei viel höheren Drucken bestimmt als sonst. Die Punkte sind ebenfalls in der Kurve eingetragen. Sie liegen ebenfalls sehr befriedigend auf der geraden Linie. Bei diesen Messungen mußte ein kurzer Kondensator (2,1 cm) statt des sonst gebrauchten von 9,8 cm benutzt werden, weil die freie Weglänge bereits so klein ist, daß in dem langen Kondensator praktisch alle Atome abgelenkt werden. Die Ausschläge waren infolge beträchtlicher Absorption schon sehr klein. Daß Messungen mit Kondensatoren verschiedener Länge zu den gleichen Ergebnissen führen, wurde wiederholt kontrolliert. Hierin ist ebenfalls ein Beweis für die wesentliche Richtigkeit der theoretischen Grundlagen zu erblicken.

Versuche mit Wasserstoffatomstrahlen in Sauerstoff wurden in gleicher Weise ausgeführt wie in Stickstoff. Die Resultate sind in Tab. X und in Figg. 9, 11, 12 gegeben. Die L_2-Werte sind praktisch genau ebenso groß wie für die langsamen Strahlen im Stickstoff. Eine Spannungsabhängigkeit war überhaupt nicht mehr vorhanden. Die Werte von w sind etwas kleiner als im Stickstoff. Hr. Rüttenauer findet für diesen Fall merkwürdigerweise viel kleinere Werte. Seine Zahlen für w sind

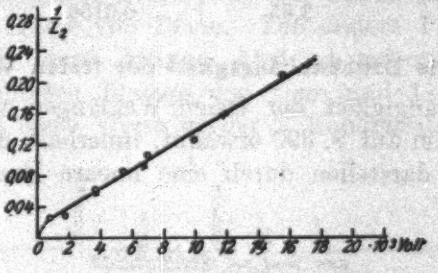


Fig. 12. H in O_2.
o $2{,}2 \cdot 10^8 - 2{,}5 \cdot 10^8$. × $1{,}6 \cdot 10^8$.

nur wenig größer als die von ihm für Wasserstoffstrahlen in Wasserstoff gefundenen, während die meinigen etwa das $1\frac{1}{2}$ fache von den Werten im Wasserstoff betragen. Eine möglicherweise nicht vollständige Trennung der Gase bei Hrn. Rüttenauer dürfte wohl kaum viel ausmachen. In einigen Versuchen von W. Wien im Gesamtstrahl bei nicht ganz vollständiger Gastrennung ist das Verhältnis der nichtkorrigierten Werte von a_1 für H in O_2 zu H in H_2 ebenfalls etwa 2.

Tabelle X.

$v = 2{,}5 - 2{,}2 \cdot 10^8$		$v = 1{,}6 \cdot 10^8$	
p	L_2	p	L_2
0,0008	37,1	0,0037	17,2
0,0019	31,8	0,0068	10,8
0,0037	15,9	0,0118	6,33
0,0055	11,6		
0,007	9,6	Spannung	w
0,01	8,06	36800	1,02
0,0156	4,8	34400	0,72
		32500	0,66
		31000	0,62
		29000	0,44
		24500	0,33

Tabelle X (Fortsetzung).

$v = 2{,}26 \cdot 10^5$ $w = 0{,}8$		$v = 1{,}9 \cdot 10^5$ $w = 0{,}33$	
p	L_1	p	L_1
0,008	29,6	0,008	12,2
0,0019	25,5	0,0019	10,5
0,0037	12,7	0,0037	5,25
0,0055	9,6	0,0055	3,84
0,007	7,7	0,007	3,17
0,01	6,45	0,01	2,66
0,0156	3,85	0,0156	1,58

Über die Druckabhängigkeit der freien Weglängen.

Die Abhängigkeit der freien Weglängen vom Druck läßt sich, wie schon auf S. 390 erwähnt, innerhalb des Meßbereiches befriedigend darstellen durch eine lineare Beziehung von der Form:

$$\frac{1}{L} = a + bp.$$

Es lag nahe zu vermuten, daß der konstante Summand a, der scheinbar bedingt, daß für $p = 0$ $1/L$ nicht gleich Null wird, wie zu fordern ist, nur auf einen fremden Dampfdruck zurückzuführen ist. Kittstellen und Fettschliffe konnten ja nicht vermieden werden. Ist dieser Dampfdruck unabhängig von p und gleich r, so wird

$$\frac{1}{L} = cr + bp$$

und $a = cr$.

Für diese Vermutung spricht, daß für die neutrale freie Weglänge L_2 a immer sehr nahe den gleichen Wert 0,02 besitzt, gleichgültig, ob die H-Strahlen in H_2, N_2 oder O_2 verlaufen. Auch durch besseres Reinigen des Wasserstoffs und intensivere Kühlung konnte die Größe von a nicht merklich geändert werden. Die Frage, ob wirklich ein fremder Dampfdruck vorliegt, konnte mit homogenen Strahlen nicht entschieden werden, da bei der komplizierten Apparatur Fettschliffe und Kittungen unvermeidlich sind. Doch habe ich die Frage im Gesamtwasserstoffkanalstrahl untersucht. Es wurde zu diesem Zwecke ein ganz neues, in einem Stück geblasenes Rohr und andere Ablenkungskondensatoren verwendet. Die Anordnung ist aus Fig. 13 zu ersehen. Jeder Fettschliff und jede Kittung war vermieden. Alle Zuleitungen wurden

mit Platin eingeschmolzen. Die Druckdifferenz zwischen Beobachtungs- und Entladungsraum wurde mit Hilfe von Glaskapillaren K_1, K_2 aufrecht erhalten. Die Kathode K bestand aus Aluminium. Die Kondensatoren C_1, C_2 waren aus 2 cm breiten und 0,5 cm dicken Messingplatten gefertigt. Die Platten wurden durch runde Glasstäbchen, die in Löcher der Platten genau hineinpaßten und mit Schräubchen festgeklemmt waren, im Abstand von 4 mm voneinander gehalten. Die eine stets geerdete Platte war aus einem Stück gefertigt und hatte eine Länge von 18 cm. Die andere Platte bestand aus zwei durch einen kleinen Abstand getrennten und so voneinander isolierten Platten von 1 cm und 11,8 cm Länge. Man erhielt auf diese Weise wieder 2 Kondensatoren, die un-

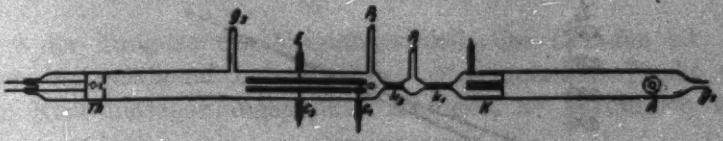


Fig. 13.

mittelbar hintereinander lagen. Der 1 cm lange Kondensator diente zur Neutralisierung des Strahles und eventuell zur Bestimmung von w, der 11,8 cm lange zur eigentlichen Messung von L_2. Der Strahl trat durch eine 1 mm weite Blende in die Kondensatoren ein und konnte mit Hilfe eines kleinen, von außen magnetisch verschiebbaren Eisenplättchens abgeschirmt werden. Das Thermoelement (ein lineares Element, dünner Silberblechstreifen mit Drähtchen aus Eisen und Konstantan) war diesmal 16 cm vom Kondensator entfernt. Als ablenkende Spannung dienten 1000 Volt einer Akkumulatorenbatterie. Bei P_1 wirkte eine Diffusionspumpe, bei P_2 ebenfalls, wenn nötig auch zwei parallel. Bei G_1 und G_2 strömte reiner Wasserstoff durch Kapillaren zu. Vor dem Einströmen passierte er ein Kühlrohr mit flüssiger Luft. Ebenso wurde der Hg-Dampf durch Kühlung mit flüssiger Luft ferngehalten. Es wurden 2 Meßreihen bei 21000 und bei 28000 Volt aufgenommen. Fig. 14 zeigt das Ergebnis. In der Tat ist die Druckanomalie verschwunden. Die obere Kurve stellt die Ergebnisse der früheren Messungen im Gesamtstrahl dar, es ist also die Kurve der Fig. 3. Bei niedrigen Drucken betragen die Unterschiede mehr

als 100%, bei höheren Drucken fallen die Kurven zusammen. Man sieht, daß die Wirkung des Dampfdruckes bei niedrigen Drucken bedeutend war. Über die Größe dieses Dampfdruckes läßt sich nichts Bestimmtes sagen, weil im Dampf vermutlich ähnlich wie in N_2 und O_2 die freien Weglängen L_2 viel kleiner, die Umladungszahlen viel größer sind als in H_2. Bei H-Strahlen in N_2 und O_2 ist deshalb auch der Einfluß des Dampfdruckes viel weniger bemerkbar.

Wenn die Darstellung der früher gemessenen Druckabhängigkeit durch die lineare Beziehung $1/L_2 = cr + bp$ streng richtig wäre, müßte die Beseitigung des als konstant angenommenen Dampfdruckes eine Parallelverschiebung der ganzen Kurve nach unten zur Folge haben. Tatsächlich

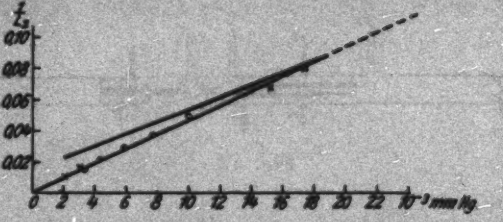


Fig. 14.
× 28000 Volt. o 21000 Volt.

ändert sich aber die Neigung ein wenig und bei höheren Drucken fallen die Kurven zusammen. Man muß daraus schließen, daß r nicht konstant, sondern bei niedrigen Drucken größer ist als bei höheren. Die Kurven, die wir früher als Gerade angesehen haben, sind es nur angenähert. Der durchgemessene Druckbereich ist aber nicht so groß, daß die Abweichung von der Geraden merklich ist. Dieses Verhalten ist, weil mit Durchströmung gearbeitet wurde, durchaus verständlich. Bei höheren Drucken ist die Gasspülung und Gaserneuerung viel energischer und demnach das Gas wesentlich rein, bei tiefen Drucken, also geringerer Durchströmung ist dagegen der Dampfdruck nicht unbeträchtlich. Es ist also zu folgern, daß die richtigen Werte der freien Weglängen aus Messungen bei höheren Drucken und zwar oberhalb etwa 0,014 mm Hg erhalten werden. Es gilt streng die Beziehung $1/L = cp$ und analog für L_1.

Man kann nun Umladungswirkungssphären σ_2 und σ_1 defi-

nieren für die Umladungen von neutral zu positiv bzw. umgekehrt durch die Gleichungen:

$$\frac{1}{L_2} = N\sigma_2^2\pi \quad \text{und} \quad \frac{1}{L_1} = N\sigma_1^2\pi,$$

wobei N die Zahl der Moleküle in Kubikzentimeter beim Drucke p und der Temperatur T ist. Nun ist $N_0 = 2{,}7 \cdot 10^{19}$ die Zahl für 0° C und 760 mm Hg, und es gilt:

$$N = N_0 \frac{273\,p}{T\,760}.$$

Für 300° abs. haben wir deshalb:

$$N = \frac{2{,}45 \cdot 10^{19} p}{760}.$$

Setzen wir:

$$\frac{1}{L_2} = c\,p,$$

wo c der Tangens des Neigungswinkels der Geraden ist, die einen bei genügend hohem Druck p gemessenen Punkt mit dem Koordinatenanfangspunkt verbindet, so bekommen wir:

$$\sigma_2 = \sqrt{\frac{760\,c}{2{,}45 \cdot 10^{19} \cdot \pi}}.$$

Hierbei ist bei der Berechnung von c L_2 in Zentimeter und p in mm Hg zu rechnen, wenn σ_2 in Zentimetern erhalten werden soll. Ferner gilt wegen $L_1 = w\,L_2$:

$$\sigma_1 = \frac{\sigma_2}{\sqrt{w}}.$$

Auf diese Weise sind aus den gemessenen L_2-Werten bei genügend hohen Drucken die Zahlen der Tab. XI gewonnen. Zu diesen Zahlen ist folgendes zu sagen:

Tabelle XI.

H-Strahlen in H_2.

$v = 2\text{–}2{,}26 \cdot 10^8$, $v = 1{,}77 \cdot 10^8$, $v = 1{,}6 \cdot 10^8$, $v = 2{,}26 \cdot 10^8$, $v = 1{,}6 \cdot 10^8$

$\sigma_2 \cdot 10^8$ cm	$\sigma_2 \cdot 10^8$ cm	$\sigma_2 \cdot 10^8$ cm	$\sigma_1 \cdot 10^8$ cm	$\sigma_1 \cdot 10^8$ cm
0,762	0,674	0,612	1,13	2,04

H-Strahlen in N_2.

$v = 2{,}08\text{–}2{,}42 \cdot 10^8$	—	$v = 1{,}6 \cdot 10^8$,	$v = 2{,}26 \cdot 10^8$,	$v = 1{,}6 \cdot 10^8$
1,17	—	1,10	1,22	1,84

H-Strahlen in O_2.

$v = 2{,}2\text{–}2{,}5 \cdot 10^8$	—	$v = 1{,}6 \cdot 10^8$,	$v = 2{,}26 \cdot 10^8$,	$v = 1{,}6 \cdot 10^8$
1,13	—	1,13	1,28	2,14

σ_2 bei H-Strahlen in H_2 ist nur wenig größer als der Radius der ersten Bohrschen Bahn im Wasserstoffatom ($0{,}532 \cdot 10^{-8}$ cm). Auf angenähert diesen Abstand müssen sich also die Zentren des bewegten Wasserstoffatoms und des H_2-Moleküls nahe kommen, damit Ionisierung des Atoms eintritt. D. h. das Elektron des H-Atoms muß in unmittelbare Nähe zum Kern des H_2-Moleküls kommen. Die beiden Planetensysteme müssen sich sozusagen durchdringen. In N_2 und O_2 ist σ_2 für H-Strahlen fast doppelt so groß wie in H_2. Von der Geschwindigkeit hängen die σ_2-Werte im untersuchten Geschwindigkeitsbereich kaum ab. Eine kleine Abnahme mit abnehmendem v ist vorhanden.

Im Gegensatz hierzu sind die Wirkungssphären σ_1 fast unabhängig von der Natur des Gases, in dem der H-Strahl verläuft, und wesentlich eine Funktion der Geschwindigkeit der Strahlen. Mit abnehmender Geschwindigkeit nimmt σ_1 stark zu. Dies bedeutet, daß der Rekombinationsvorgang, d. h. die Aufnahme eines Elektrons durch einen freien H-Kern im Kanalstrahl seitens eines ruhenden Gasmoleküls wesentlich durch die Dauer der Berührung oder Nähewirkung bestimmt ist. Die Rekombination wird um so wahrscheinlicher, je größer diese Dauer ist. Die Größe von σ_1 ist bei den untersuchten Geschwindigkeiten 2 bis 3mal so groß wie σ_2 für H-Strahlen in H_2.

Damit scheinen mir die ganzen Umladungsvorgänge auf wenige übersichtliche Gesetzmäßigkeiten zurückgeführt zu sein. Alle Abweichungen von den Gesetzen der kinetischen Gastheorie haben sich als nur scheinbare erwiesen, verursacht teils durch nicht genügende Beachtung der Ausdehnung der ablenkenden Felder, teils durch fremden Dampfdruck. Werte der Umladungsweglängen bei anderen als H-Strahlen werden sich voraussichtlich nun leicht gewinnen lassen. Für die Verwendung des Zahlenmaterials dieser Arbeit sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß nur die Werte der Tab. XI frei sind von den Fehlern, die der Dampfdruck verursacht. Für jeden Druck p kann L_2 berechnet werden aus

$$L_2 = \frac{760}{2{,}45 \cdot 10^{19}\, p\, \sigma_2^2\, \pi}$$

und L_1 aus:

$$L_1 = w\, L_2\,,$$

w ist aus den gegebenen Kurven zu entnehmen.

Über den Zusammenhang zwischen den Umladungen und der Lichterregung.

Eine Erweiterung der Theorie der Zusammenstöße mit den Molekülen des ruhenden Gases gestattet durch Vergleich mit gewissen spektralen Beobachtungen einiges über den Zusammenhang zwischen den Umladungen und der Lichterregung auszusagen. Die Theorie, die von W. Wien aufgestellt ist, führt folgende Größen ein:

n_1 Zahl der geladenen Atome.
n_2 „ „ ungeladenen Atome.
n_3 „ „ zum Leuchten erregten Atome.
L_1 mittlere freie Weglänge der geladenen bis zur Umladung.
L_2 „ „ „ „ ungeladenen bis zur Umladung.
l_2 „ „ „ „ ungeladenen bis zur Lichterregung.
l_3 „ „ „ „ erregten bis zum unerregten Zustand.
l „ „ „ „ erregten bis zum Leuchten.
l_1 „ „ „ „ erregten bis zur Störung des erregten Zustandes ohne Leuchten.

Folgende Vorstellung der Vorgänge kann man dabei als angenommen betrachten: Bei der Umladung von positiv zu neutral findet beim Wasserstoff keine Serienemission statt. Serienemission erfolgt, wenn ein erregtes neutrales Atom in den unerregten Zustand zurückkehrt. Unter „erregt" ist in diesem Falle stets verstanden der Zustand eines Atoms, in dem es sich befinden muß, um eine bestimmte Serienlinie (z. B. H_β) zu emittieren, also für H_β das Elektron in der vierten stationären Bahn. Alle übrigen Atome in Zuständen des neutralen und angeregten Atoms werden zu den Teilchenzahlen n_2 gerechnet. l_2 bedeutet analog die mittlere freie Weglänge eines neutralen Atoms bis zu einem Zusammenstoß, der die Emission einer bestimmten Spektrallinie (z. B. H_β) zur Folge hat. l kann als mittlere freie Weglänge des „Verweilens" bezeichnet werden. Sie ist vom Druck unabhängig und der Geschwindigkeit der Strahlen proportional. l_1 ist die mittlere freie Weglänge eines erregten Atoms bis zu einem Zusammen-

stoß, der das Elektron etwa noch weiter hinausbefördert oder dergleichen, jedenfalls aber bis zu einem Vorgang, der verhindert, daß eine Emission der erwarteten Spektrallinie erfolgt. Hierzu würde also auch ein Übergang aus der vierten in die dritte oder erste statt in die zweite stationäre Bahn zu rechnen sein. l_3 hängt mit l und l_1 durch die Beziehung

$$\frac{1}{l_3} = \frac{1}{l} + \frac{1}{l_1}$$

zusammen. Außer l nehmen alle freien Weglängen mit zunehmendem Druck ab und sind jedenfalls in erster Annäherung dem Druck umgekehrt proportional.

L_2 und L_1 sind aus den Umladungsmessungen bekannt. l_2 ist für H_β aus der Messung der absoluten Lichtemission der Kanalstrahlen unter der Annahme, daß bei jedem Emissionsakt $h\nu$ ausgestrahlt wird, der Größenordnung nach bekannt.[1] Für $p = 0{,}089$ mm Hg findet W. Wien $L_2 = 740$ cm. Die Emission in H_β ist also ein sehr seltenes Ereignis.

l ist aus den Abklingungsmessungen von W. Wien bekannt.[2] Aus $J = J_0 e^{-2\alpha t}$, wo $2\alpha = 4{,}85 \cdot 10^7$ findet man $l = v/2\alpha$. l_1 ist zunächst unbekannt, kann aber, wenn man annimmt, daß jeder kinetische Zusammenstoß auch ein Störungsstoß ist, der Größenordnung nach gleich der gaskinetischen Weglänge in H_2 gesetzt werden.

Es gelten dann die Gleichungen:

$$\frac{dn_1}{dx} = \frac{n_2 + n_3}{L_2} - \frac{n_1}{L_1},$$

$$\frac{dn_2}{dx} = \frac{n_1}{L_1} + \frac{n_3}{l_3} - \frac{n_2}{l_2} - \frac{n_2}{L_2},$$

$$\frac{dn_3}{dx} = \frac{n_2}{l_2} - \frac{n_3}{l_3} - \frac{n_3}{L_3}.$$

Die Integrale lauten:

$$n_1 = A e^{-\gamma x} + A_2,$$

$$n_2 = -\frac{A l_2 (L_1 - l_3) e^{-\gamma x}}{L_1 l_2 + L_1 l_3 - l_2 l_3} + C e^{-\beta x} + \frac{A_2 l_2 L_2 (l_3 + L_1)}{L_1 (l_2 L_2 + l_2 l_3 + L_2 l_3)},$$

$$n_3 = -\frac{A L_1 l_3 e^{-\gamma x}}{L_1 l_2 + L_1 l_3 - l_2 l_3} + C e^{-\beta x} + \frac{A_2 l_3 L_2^2}{L_1 (l_2 L_2 + l_2 l_3 + L_2 l_3)},$$

1) W. Wien, Ann. d. Phys. **28.** S. 415. 1907.

2) W. Wien, Ann. d. Phys. **60.** S. 597. 1919 und **66.** S. 229. 1921. G. Mie, Ann. d. Phys. **66.** S. 237. 1921.

wobei

$$\gamma = \frac{1}{L_1} + \frac{1}{L_2}, \qquad \beta = \frac{1}{l_2} + \frac{1}{l_3} + \frac{1}{L_2},$$

$$n_1 + n_2 + n_3 = N, \quad A_2 = N\frac{L_1}{L_1 + L_2}.$$

A_2 ist durch die Gesamtteilchenzahl bestimmt, A und C sind Integrationskonstanten.

Kürzlich hat L. Vegard[1]) einen früher von ihm ausgeführten Versuch[2]) zum Zwecke von Aussagen über die Lichterregungsvorgänge diskutiert. Der Beobachtungsraum des Kanalstrahlenrohres lief bei diesem Versuch in ein enges Rohr aus, das in ein magnetisches Feld gebracht werden konnte. Der Spektrograph visierte das Ende dieses ganz vom Kanalstrahlenlicht erfüllten Rohres unter einem kleinen Winkel gegen die Achse an. Durch die Aufnahme des Wasserstoffspektrums mit und ohne Feld erhielt Vegard folgende Resultate für H_β:

Funke	p	J/J_m
5 mm	0,035	1,89
5 „	0,056	2,33
3 „	0,1	2,91

J/J_m ist das Verhältnis der bewegten Intensitäten ohne Feld und mit Feld. Je höher der Druck ist, um so mehr wird das Leuchten durch das magnetische Feld geschwächt. Die Länge des Feldes betrug 4,2 cm.

Hr. Vegard berechnet diesen Effekt quantitativ wie folgt: Kurz vor dem Eintritt in das Feld mögen im Strahl n_1^0 positive und n_2^0 neutrale Atome vorhanden sein. Da die bewegten Serienlinien nur von neutralen Atomen ausgesandt werden, ist die beobachtete Intensität am Ende des engen Rohres ohne Feld: $J = K \cdot n_2^0$, mit Magnetfeld:

$$J_m = K n_2^0 e^{-\frac{x}{L_1}}$$

und

$$\frac{J}{J_m} = e^{\frac{x}{L_1}}.$$

1) L. Vegard, Phil. Mag. 41. S. 558. 1921.
2) L. Vegard, Ann. d. Phys. 39. S. 161. 1922.

Die Tabelle zeigt, daß Beobachtung und Berechnung befriedigend übereinstimmt. L_2 ist aus meinen Beobachtungen für die langsamsten von mir benutzten Strahlen eingesetzt.

p	L_2	L_1	J/J_∞	J/J_∞
0,035	8	0,64	1,69	1,89
0,056	5,3	0,43	2,21	2,33
0,1	3,13	0,13	3,82	2,91

Ohne auf die weiteren Betrachtungen von Hrn. Vegard einzugehen, denen eine weniger detaillierte Vorstellung zugrunde liegt, wenden wir die Theorie von W. Wien auf diesen Versuch an. Nach dieser Theorie würde sich der betrachtete Versuch viel komplizierter darstellen. Wir haben, weil alle geladenen Teilchen aus dem Strahl auf dem Wege x entfernt werden, $L_1 = \infty$ zu setzen, ferner im Gleichgewicht für $x = 0$, $n_2 = n_2^0$, $n_3 = n_3^0$ und für $x = \infty$ $n_2 = n_3 = 0$. Dadurch reduzieren sich die drei Differentialgleichungen auf 2:

$$\frac{d n_2}{d x} = \frac{n_3}{l_3} - \frac{n_2}{l_2} - \frac{n_2}{L_2},$$

$$\frac{d n_3}{d x} = \frac{n_2}{l_2} - \frac{n_3}{l_3} - \frac{n_3}{L_2}.$$

Ferner wird:

$$n_2 = -\frac{A l_2 e^{-\gamma x}}{l_2 + l_3} - C e^{-\beta x},$$

$$n_3 = -\frac{A l_3 e^{-\gamma x}}{l_2 + l_3} + C e^{-\beta x}.$$

Die Grenzbedingungen liefern:

$$n_2^0 + n_3^0 = -A; \qquad \frac{n_3^0 l_2 - n_2^0 l_3}{l_2 + l_3} = C.$$

Ferner ist im Gleichgewicht:

$$\frac{d n_2}{d x} = \frac{n_3^0}{l_3} - \frac{n_2^0}{l_2} - \frac{n_2^0}{L_2} = 0,$$

woraus:

$$\frac{n_3^0}{n_2^0} = l_3 \frac{L_2 + l_2}{L_2 l_2}.$$

Durch Einsetzen in die Gleichungen für n_2 und n_3 findet man für n_3:

$$n_3 = \frac{n_3^0}{l_3 + l_3} \left\{ l_3 \left[1 + \frac{l_2 (L_2 + l_2)}{L_2 l_2} e^{-\gamma x} \right] + \left[l_2 - l_2 l_3 \frac{(L_2 + l_2)}{L_2 l_2} \right] e^{-\beta x} \right\}.$$

Dann folgt:

$$\frac{J}{J_m} = \frac{n_3^0}{n_3} = \frac{l_2 + l_3}{l_3 \left[1 + \frac{l_2 (L_2 + l_2)}{L_2 l_2} e^{-\gamma x} \right] + \left[l_2 - l_2 \frac{(L_2 + l_2)}{L_2} \right] e^{-\beta x}}.$$

Wenn nun, wie man aus den Erfahrungen über die Größe der verschiedenen freien Weglängen schließen darf, $l_2 \gg l_3$ und auch $L_2 > l_3$, so vereinfacht sich der Ausdruck in:

$$\frac{J}{J_m} = \frac{1}{e^{-\frac{x}{L_2}} - \frac{l_3}{L_2} e^{-\frac{x}{l_3}}}.$$

Der zweite Summand im Nenner wird klein gegen den ersten, wenn $l_3 < L_2$ und erst recht, wenn $x > l_3$, so daß man in der Tat, wie von Hrn. Vegard beobachtet ist, erhält:

$$\frac{J}{J_m} = e^{\frac{x}{L_2}}.$$

Nun ist l_3 gegeben durch:

$$\frac{1}{l_3} = \frac{1}{l} + \frac{1}{l_1}.$$

Hierbei wissen wir fast nichts über l_1. Ist l_1 sehr groß gegen l, was nicht anzunehmen ist, so wird $l_3 = l$. Ist das Umgekehrte der Fall, so wird $l_3 = l_1$. Die obere Grenze von l_3 ist deshalb durch $l_3 = l$ gegeben. l ist unabhängig vom Druck und durch Geschwindigkeit und Abklingungskonstante bestimmt. Die folgende Tabelle zeigt die verschiedenen Werte für die Bedingungen von L. Vegard.

Funke	v	p	$l = l_{3\,max}$	l_2	L_2
5 mm	$5{,}65 \cdot 10^7$	0,045	1,3	820	8
5 „	$5{,}65 \cdot 10^7$	0,056	1,3	520	5,3
3 „	$5{,}3 \cdot 10^7$	0,1	1,22	290	3,13

Die Ablenkungsstrecke x betrug 4,2 cm. Auch mit diesem Maximalwert von l_3 sind die Bedingungen $l_3 \ll l_2$ und $l < L_2$ noch hinreichend erfüllt. Wahrscheinlich ist aber die Störungs-

weglänge klein, so daß l_3 wesentlich kleiner ist. Das Vegard-sche Ergebnis ist deshalb im Einklang mit der Theorie, wenn man die Erfahrung über die Größenordnung der verschiedenen Weglängen hinzunimmt, doch erlaubt es nichts Bestimmtes über die freie Weglänge der Störung l_1 auszusagen. Eine etwas bestimmtere Aussage über l_1 kann man vielleicht auf Grund einer anderen Beobachtung von Vegard machen.

Hr. Vegard[1]) hat nämlich gefunden, daß die bewegte Intensität der Serienlinie mit zunehmendem Druck weniger zunimmt als der Druckzunahme und der damit proportionalen Stoßzahlzunahme entspricht. Folgende Tabelle zeigt dies für H_β für drei verschiedene Spannungen und zwei Drucke ($p = 0{,}1$ und $p = 0{,}085$).

Funke	$J_{\beta\,0{,}1}/J_{\beta\,0{,}085}$
2 mm	1,55
6 „	1,45
10 „	1,62

Da das Druckverhältnis 2,85 ist, so sieht man, daß die Intensität in der Tat weniger zunimmt, als proportional zu p.

Wenn ein für die Emission von H_β erregtes Atom einen Störungsstoß erhält, ehe es zur Emission gelangt ist, so wird dieses Leuchten nicht zustande kommen. Da die Verweilzeit als vom Druck unabhängig anzusehen ist, während l_1 mit wachsendem Druck abnimmt, werden bei höherem Drucke mehr Atome während der Verweilzeit gestört werden als bei niedrigerem Drucke. Die mittlere Störungsweglänge ist l_1. Die „Lebensdauer" des erregten Atoms bis zur Störung ist l_1/v. Es sei nun n_0 die mittlere Zahl der Anregungen bei den Zusammenstößen zur Zeit $t = 0$. n_0 ist dem Drucke proportional. Diese Zahl nimmt infolge der Ausstrahlung in der Zeit T bis zum nächsten Störungsstoße ab auf

$$n = n_0\, e^{-\frac{T}{\tau}}.$$

Die Zahl der Ausstrahlungsakte ist:

$$n_0\left(1 - e^{-\frac{T}{\tau}}\right).$$

1) L. Vegard, Ann. d. Phys. **39**. S. 154. 1912.

Bei zwei Drucken p_1 und p_2 ist also das Verhältnis der bewegten Intensitäten gegeben durch:

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{n_{0_1}}{n_{0_2}} \frac{1 - e^{-\frac{T_1}{\tau}}}{1 - e^{-\frac{T_2}{\tau}}} = \frac{p_1}{p_2} \frac{1 - e^{-\frac{l_1}{l}}}{1 - e^{-\frac{p_1}{p_2}\frac{l_1}{l}}}.$$

p_1 sei der höhere, p_2 der niedrigere Druck.

Der Ausdruck auf der rechten Seite muß gleich sein der von Vegard beobachteten Verhältniszahl. Die Geschwindigkeiten sind:

2 mm	$5{,}08 \cdot 10^7$
6 „	$5{,}85 \cdot 10^7$
10 „	$6{,}25 \cdot 10^7$

entnommen aus dem Schwärzungsmaximum der Dopplereffekte von Vegard.

Für 2 mm Funke findet man durch Einsetzen:

$$\frac{1 - e^{-0{,}86\, l_1}}{1 - e^{-2{,}5\, l_1}} = 0{,}534 \qquad \frac{p_1}{p_2} = 2{,}9\,, \qquad \frac{2\alpha}{\tau} = 0{,}86\,.$$

Die Gleichung wird befriedigend durch

$$l_1 = 0{,}65 \text{ cm}.$$

Für die höheren Spannungen findet man analog:

$$l_1 = 0{,}61 \text{ cm}$$
$$l_1 = 0{,}87 \text{ „}$$

Im Mittel also $l_1 = 0{,}71$ für $p = 0{,}1$.

Hieraus würden sich, Unabhängigkeit der Störungsweglänge von der Geschwindigkeit vorausgesetzt, folgende Werte für l_1 berechnen:

Funke	p	l_1	l_{kin}	l_2	l_3
5 mm	0,035	2,03	0,39	8	0,79
5 „	0,056	1,26	0,245	5,3	0,64
3 „	0,1	0,71	0,135	3,13	0,46

l_1 wäre demnach nicht unbeträchtlich größer als die kinetische freie Weglänge l, die ebenfalls in der Tabelle eingetragen ist,

aber bei den in Betracht kommenden Drucken nicht groß gegen l. l_3 wird also kleiner als $l_{3\,max}$.

Man kann zur Berechnung des Druckeffektes auch die Wienschen Gleichungen benutzen. Dann werden auch die Umladungen mit berücksichtigt. Im Gleichgewicht ist:

$$n_3^0 = \frac{A_2 l_3 L_1^3}{L_1 (l_2 L_2 + l_2 l_3 + L_2 l_3)}.$$

Das Verhältnis dieser Werte von n_3^0 bei zwei Drucken ist maßgebend für das Verhältnis der bewegten Intensitäten bei diesen Drucken. Nun sei $n_3^{0'}$ die Zahl beim höheren Druck p_1, $n_3^{0''}$ beim niedrigeren Druck p_2.

Dann ist:

$$\frac{n_3^{0'}}{n_3^{0''}} = \frac{L_2 \left(l_1 \frac{p_1}{p_2} + l \right) + l_1 l}{L_2 (l_1 + l) + l_1 l} = 1{,}55.$$

l_2 ist hierbei als groß gegen die übrigen Größen vorausgesetzt. Ferner ist bei der Rechnung vorausgesetzt, daß alle freien Weglängen außer l sich dem Drucke umgekehrt proportional ändern. l ist für die Geschwindigkeit bei 2 mm Funke 1,17 cm. L_2 ist bei $p = 0{,}1$ etwa 3 cm.

Man findet hieraus:

$$l_1 = 0{,}60 \text{ cm}$$

in befriedigender Übereinstimmung mit der vorherigen Rechnung. Benutzt man die Beobachtungen bei 6 und 10 mm Funke von Vegard, so ergeben sich ähnliche Werte. Das Mittel ist 0,69 für 0,1 mm Druck. Eine große Genauigkeit kann bei der Schwierigkeit der Beobachtung den Zahlen natürlich nicht beigemessen werden.

Mit zunehmender Spannung nimmt das bewegte Leuchten nach Vegard ebenfalls stark ab, doch ist dieser Effekt beträchtlich größer, als mit den hier errechneten Werten für l_1 folgen würde, wenn man wieder annimmt, daß der Effekt dadurch zustande kommt, daß infolge der Zunahme von v die Lebensdauer $\tau = l_1/v$ des erregten Atoms abnimmt, so daß es bei größerer Geschwindigkeit häufiger vorkommt, daß ein erregtes Atom während der Verweilzeit gestört wird als bei kleinerer Geschwindigkeit. Der Grund dafür ist vielleicht der, daß man nicht die mit dem Thermoelement gemessene Gesamtenergie des Strahles E multipliziert mit der Entladungs-

spannung V als Maß für die Zahl der leuchtenden Teilchen nehmen darf, wie es bei Hrn. Vegard geschieht. Mit der Spannung ändert sich die Zusammensetzung der Strahlen. Die von Vegard im Dopplereffekt beobachteten Atome sind sehr langsam, wesentlich langsamer noch als die sogenannten langsamen Atome, die als Moleküle beschleunigt sind. Ihre Entstehungsart ist unbekannt, in der elektromagnetischen Analyse sind sie nicht gefunden. Nach Ansicht von T. Retschinsky entsprechen sie dem von Paschen beobachteten dritten Maximum. Der von den Herren Glimme und Königsberger[1]) geäußerten Ansicht, daß es sich bei diesen langsamen Strahlen um sogenannte Stoßstrahlen handelt, die erst im Beobachtungsraum durch Stoß der primären Strahlen ihre Geschwindigkeit erlangt haben, wird man nicht zustimmen können. Gegen das Vorhandensein solcher Strahlen in merklicher Zahl sprechen die Versuche von W. Wien, in denen Kanalstrahlen eines Gases in ein fremdes Gas eintraten. Trotz Anwendung des Stufengitters konnte keine Spur einer bewegten Intensität der Linien des ruhenden Gases wahrgenommen werden. Auch die Anregungsversuche von H. Wilsar und Fulcher widersprechen durchaus dieser Ansicht. Wie die Zahl dieser langsamen Strahlen sich mit der Röhrenspannung ändert, ist gänzlich unbekannt. Beim Vegardschen Druckeffekt werden dagegen nur Werte, die bei gleichen Spannungen beobachtet sind, miteinander verglichen. Hier kann also ein derartiger Einwand nicht gemacht werden.

Durch die zum Teil noch recht provisorischen Betrachtungen des letzten Abschnittes sollte nur gezeigt werden, daß wir uns wohl allmählich der richtigen Vorstellung über die ziemlich komplizierten Vorgänge bei der Lichterregung im Kanalstrahl nähern und die für diese Vorgänge maßgebenden Größen für H_β wenigstens ihrer Größenordnnng nach kennen. Es muß Aufgabe weiterer experimenteller Arbeit sein, die feineren Einzelheiten des Bildes zu studieren, die charakteristischen freien Weglängen genauer zu bestimmen und vor allem die Erfahrung auf die anderen Glieder der Balmerserie auszudehnen.

1) Glimme und Königsberger, Zeitschr. f. Phys. 6. S. 276. 1921.

München, Physik. Inst. d. Universität.

(Eingegangen 13. Dezember 1922.)

2. *Bemerkung zu der Arbeit von N. Kapzow: „Über die Diffraktion Hertzscher Wellen in einem Raumgitter“;* *von Karl F. Lindman.*

Auf Veranlassung von Prof. W. Romanoff hat Hr. N. Kapzow in Moskau neulich Versuche über die Diffraktion kurzer Hertzscher Wellen in einem Raumgitter ausgeführt, über welche in den Ann. d. Phys., Novemberheft 1922, berichtet worden ist und deren Ergebnisse als ein elektromagnetisches Analogon zu den fundamentalen Braggschen Versuchen über die Röntgenstrahlinterferenz in Kristallen aufgefaßt werden können. In einer Fußnote zu der Einleitung seiner Arbeit weist Hr. Kapzow darauf hin, daß ich schon im Jahre 1914 die „Möglichkeit“ solcher Versuche nachgewiesen habe. Hierzu ist nun zu bemerken, daß ich mich nicht nur hierauf beschränkt, sondern später tatsächlich auch ganz ähnliche Versuche wie die Kapzowschen mit Hertzschen Wellen ausgeführt habe, obwohl Hr. Kapzow meine diesbezügliche Arbeit[1]) offenbar nicht gekannt hat. Während ich ringförmige, nahezu geschlossene Gitterelemente und Wellenlängen von etwa 20 bis 32 cm benutzt hatte, bediente sich Hr. Kapzow hohlzylinderförmiger, 12 mm langer Gitterelemente und Wellen einer einzigen Länge, die etwas mehr als 3 cm betrug. Für die Wellenlänge der ungestörten Wellen fand Hr. Kapzow den Wert 3,5 cm, wogegen die vom Gitter „reflektierten“ Wellen gleich 3,2 cm gefunden wurde. Zur Erklärung dieser Abweichung nimmt er an, daß bei der Wellenlängenmessung

1) Karl F. Lindman, „Über eine durch ein dreidimensionales Resonatorensystem erzeugte Interferenz der elektromagnetischen Wellen“ (Acta Academiae Aboensis, Mathem. et Physica, I, Februar 1921. — Referiert von Hrn. Lübcke in den „Physikalischen Berichten“, 3. H. 5. S. 225. 1922).

mittels des geradlinigen Thermoresonators die Eigenperiode der verhältnismäßig wenig gedämpften Gitterelemente auf das Resultat der Messung eine merkliche Wirkung ausübte. Da ich bei meinen oben erwähnten Versuchen auch ähnliche Beobachtungen gemacht hatte, untersuchte ich dabei die Sache näher durch Variation der Wellenlänge und konnte dann in der Tat einen sehr deutlichen Einfluß der genannten Art feststellen. Für eine Periode des Oszillators und des auf ihn abgestimmten geradlinigen Meßresonators, die etwas kleiner als die Eigenperiode der Gitterelemente war, richtete sich (bei meinen Versuchen) der dem Reflexionsmaximum entsprechende Netzebenenabstand allein nach der Eigenperiode der Gitterelemente[1]), und bei größeren Perioden des Oszillators und des Meßresonators war auch ein deutlicher Einfluß der Eigenperiode der Gitterelemente merkbar. Es konnte dies dadurch erklärt werden, daß, wie durch besondere Resonanzmessungen nachgewiesen worden war, die von den Gitterebenen ausgehende Strahlung sich im allgemeinen aus zwei Teilen zusammensetzte, nämlich aus einer Eigenstrahlung, die mit den Eigenschwingungen der Gitterelemente isochron war, und einer zerstreuten oder erzwungenen Strahlung, deren Periode mit der der primären Wellen übereinstimmte. Wenn die Periode der primären Wellen etwas kleiner als die der Gitterelemente (bzw. gleich derselben) war, dominierte die Eigenstrahlung des Gitters, während bei größeren Perioden der Primärstrahlung die beiden komponenten der reflektierten Strahlung sich geltend machten und (in den untersuchten Fällen) eine Verschiebung des Reflexionsmaximums nach der Seite der größeren Werten des Netzebenenabstandes herbeiführten. Da in jenem Falle die am Gitter reflektierte Strahlung hauptsächlich aus der Eigenstrahlung des Gitters bestand und diese Eigenstrahlung weniger gedämpft war als die Eigenschwingungen des geradlinigen Thermoresonators, bot die Sekundärstrahlung des Gitters ein Mittel dar, stehende elektrische Wellen im Luftraume zu erzeugen, deren Länge von der Eigenperiode des Meßresonators und in gewissem Grade auch von der des primären Erregers unabhängig war und sich

1) In dem in der vorigen Fußnote erwähnten Referate wird gesagt, daß dies für $\lambda > 26$ cm (= der Eigenwellenlänge der Gitterelemente) stattfinde; soll sein: für $\lambda < 26$ cm.

nur nach der Eigenperiode der als sekundäre Emissionszentra wirkenden Gitterelemente richtete. Solche im Luftraum objektiv vorkommende stehende elektrische Sekundärwellen konnten in der Tat durch einen Versuch nachgewiesen werden, bei dem die Eigenstrahlung des Gitters an einem ebenen Metallspiegel senkrecht reflektiert wurde.

Åbo, Physikalisches Institut der Akademie,
im Januar 1923.

(Eingegangen 7. Februar 1923.)

3. *Über eine Methode zur Messung der Dispersion der künstlichen Doppelbrechung;* *von Otto Reeb.*

(Gießener Dissertation.)

Die meisten Arbeiten über künstliche Doppelbrechung wurden seither unter Beobachtung mit homogenem Licht angestellt und befassen sich mit dem Zusammenhang zwischen den optischen und elastischen Eigenschaften des untersuchten Materials. Nur F. Pockels[1]) und H. Ambronn[2]) berücksichtigen, wenigstens qualitativ, die Abhängigkeit der Doppelbrechung von der Wellenlänge des verwandten Lichtes. Quantitativ wurde die (zuerst von Wertheim beobachtete) Dispersion der Doppelbrechung bisher nur von Filon[3]) für Glas und von Köhler[4]) für erstarrte Gelatinelösungen bestimmt. Und doch erscheinen gerade derartige Dispersionsmessungen besonders geeignet, um eine Entscheidung über die zur Erklärung der akzidentellen Doppelbrechung aufgestellten Hypothesen herbeizuführen. Als Untersuchungsmaterial eignen sich besonders die kolloiden Systeme der erstarrten Gelatinelösungen, da man bei ihnen durch verschiedene Wahl der Konzentration und durch Zusätze von Chemikalien die physikalischen Eigenschaften der Untersuchungssubstanz willkürlich ändern kann.

Ziel dieser Arbeit ist die Ausarbeitung und Erprobung einer Methode, die gestattet, sowohl die Dispersion eines Materials als auch die Dispersion der Doppelbrechung desselben Materials in deformiertem Zustande zu messen, und zwar

1) F. Pockels, Ann. d. Phys. 37. S. 144, 269, 372. 1889; 7. S. 745. 1902; 9. S. 220. 1902; 11. S. 651. 1903; Phys. Zeitschr. 9. S. 314. 1908.

2) H. Ambronn, Ber. d. sächs. Ges math.-phys. Kl. 63. S. 249. 1911.

3) L. N. G. Filon, Proceed. Cambr. Phil. Soc. 11. S. 478. 1902; 12. S. 55. 1903; 12. S. 313. 1904; Phil. Transact. London. S. 207. 263. 1907.

4) W. Köhler, Dissert. Gießen 1921.

mit einer Genauigkeit, die genügt, um irgendwelche Beziehungen zwischen der Dispersion des undeformierten und des deformierten Körpers auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Diese Aufgabe war im physikalischen Institut der Universität Gießen auf Veranlassung von Prof. W. König zuerst von W. Köhler in Angriff genommen worden. Die Ergebnisse ließen die von ihm angewandte neue Methode zwar als aussichtsvoll erscheinen, befriedigten aber noch nicht ganz in bezug auf die Sicherheit und Genauigkeit der Messungen. Eine weitere Nachprüfung und kritische Durcharbeitung der Methode war erforderlich. Sie ist in der vorliegenden Arbeit geleistet worden.

Diskussion der zur Messung der Doppelbrechung benutzten Methode.

Das Prinzip der Methode.

Die Messung der Doppelbrechung kann auf drei prinzipiell verschiedene Arten erfolgen: am prismatisch geschliffenen Objekt, mit Hilfe des Grenzwinkels der totalen Reflexion und mit Interferenzmethoden. Bei Benutzung spektraler Zerlegung oder verschiedener homogener Lichtquellen kann jede dieser Methoden natürlich auch zur Messung der Dispersion der Doppelbrechung benutzt werden. Allein die durch elastische Spannungen in isotropen Mitteln erzeugte Doppelbrechung ist so gering, daß die ersten beiden Methoden zur Untersuchung dieser Erscheinung nicht geeignet sind, wenn auch Fresnel[1]) durch einen besonderen Kunstgriff das Vorhandensein einer wirklichen Doppelbrechung in einseitig gedrückten Mitteln auf prismatischem Wege nachgewiesen hat. Die ausführliche Untersuchung der Probleme der künstlichen Doppelbrechung ist ausschließlich mittels der Ausmessung der im polarisierten Licht auftretenden Interferenzerscheinungen erfolgt. Auch die Dispersion der Doppelbrechung ist von Filon mit Hilfe der Erscheinungen der chromatischen Polarisation gemessen worden. Um beliebige Stoffe auf die Dispersion der Doppelbrechung bequem untersuchen zu können, schlug W. König die Anwendung einer Quarzdoppelplatte vor, deren Hälften parallel zur optischen Achse geschnitten und — wie bei einer Bravaisschen Platte — unter 90° Drehung nebeneinander gelagert

1) A. Fresnel, Pogg. Ann. 19. S. 539. 1830.

sind. Wird diese Platte mit horizontaler Grenzlinie zwischen parallelen oder gekreuzten Nikols von weißem Licht durchstrahlt und auf den Spalt eines Spektrometers projiziert, so erscheinen im Spektrum eine Reihe dunkler Streifen, deren Anzahl von der Dicke der Platte abhängt. Sind die beiden Plattenhälften genau gleich dick, so liegen diese Streifen in der oberen und der unteren Hälfte des Gesichtsfeldes an derselben Stelle, bilden also *einen* geraden Streifen. Wird nun eine weitere Doppelbrechung der Quarzplatte überlagert, so verschieben sich die Streifen in den beiden Hälften nach verschiedenen Seiten. Dadurch werden schon kleine Gangunterschiede der überlagerten Doppelbrechung bemerkbar und können gemessen werden, indem die Streifenverschiebung mit Hilfe eines in den Strahlengang eingeschalteten Soleil-Babinetschen Kompensators rückgängig gemacht wird. Auf diese Weise können die Phasendifferenzen für die den verschiedenen Streifen entsprechenden Wellenlängen gemessen werden. Eine ähnliche Versuchsanordnung — allerdings zur Lösung einer anderen Aufgabe — ist schon von Cotton[1]) angegeben worden.

Bei der vorliegenden Arbeit wurde folgende Anordnung benutzt: Das von der Bogenlampe *B* kommende Licht durch-

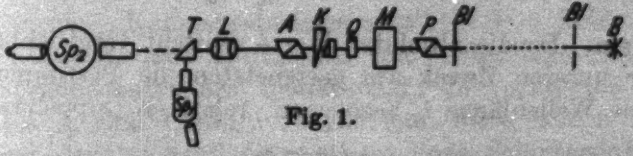


Fig. 1.

setzt zunächst den Polarisator *P*, dessen Schwingungsebene unter 45° gegen die Vertikale geneigt ist, dann das zu untersuchende Material *M*, das in Richtung der Vertikalen gedehnt oder gepreßt wird, darauf die Quarzdoppelplatte *Q*, bei der die optische Achse in der einen Hälfte horizontal, in der anderen vertikal und in beiden Hälften senkrecht zum Strahlengang steht, und endlich den Kompensator *K*. Das in dem (ebenfalls unter 45° gegen die Vertikale geneigten) Analysator wieder auf eine Schwingungsebene gebrachte Licht gelangt dann zur Interferenz. Durch das achromatische Linsensystem *L*

1) A. Cotton, Ann. chim. phys. (7) 8. S. 376, 433. 1896.

wird die Quarzplatte über das totalreflektierende Prisma T[1]) auf den Spalt des mit einem Geradsichtprisma ausgestatteten Spektrometers Sp_1 abgebildet. Das Spektrometer Sp_2 dient zur Bestimmung der Dispersion des nicht deformierten Mittels.[2])

Die Kompensation, die nötig ist, um die durch das Untersuchungsmaterial verursachte Streifenverschiebung wieder aufzuheben, betrage s_1-Skalenteile des Kompensators. Die Drehung, die erforderlich ist, um eine ganze Wellenlänge zu kompensieren, d. h. um die beiden Teile eines Streifens wieder an derselben Stelle übereinander zu stellen, betrage s_2-Skalenteile. Dann ist s_1/s_2 der Gangunterschied in dem untersuchten Mittel, ausgedrückt in Bruchteilen einer Schwingung oder einer Wellenlänge:

$$\frac{s_1}{s_2} = \frac{d(n_e - n_0)}{\lambda}.$$

Da sich die Dicke d und die Wellenlänge λ bestimmen lassen, kann man sowohl den Gangunterschied in $\mu\mu$:

$$d(n_e - n_0) = \frac{s_1}{s_2}\lambda\ (\mu\mu),$$

als auch die absoluten Werte der Doppelbrechung:

$$n_e - n_0 = \frac{s_1}{s_2} \cdot \frac{\lambda}{d}$$

ermitteln. Da die absoluten Werte schlecht vergleichbar sind, ist für unseren Zweck am geeignetsten die Bestimmung der auf eine Wellenlänge λ_0 bezogenen „relativen Doppelbrechung"

$$\Delta = \frac{d(n_e - n_0)_{\lambda_\lambda}}{d(n_e - n_0)_{\lambda_0}},$$

worin für λ_λ die gemessenen Wellenlängen zu nehmen sind. Dies Δ hat den Vorzug, daß es unabhängig ist von der Größe

---

1) Der Strahlengang ist durch das totalreflektierende Prisma geknickt, um eine bequemere Bedienung des Kompensators zu ermöglichen.

2) Das die Apparatur von P bis L durchsetzende Licht muß ein für alle Wellenlängen genau gleiches, möglichst vollkommenes Parallelstrahlenbündel sein. Da es zweifelhaft schien, ob bei Anwendung von Kondensoren diese Bedingung mit genügender Schärfe erfüllt werden konnte, wurde die Lampe ohne Kondensor in größerem Abstand von der Apparatur aufgestellt und durch mehrere Blenden Bl ein enges Strahlenbündel ausgeblendet.

der Deformation, da für jede einzelne Wellenlänge, wie alle Autoren[1]) feststellen, die Doppelbrechung innerhalb der Elastizitätsgrenzen proportional der Deformation ist.

Die Interferenzstreifen.

Diese Methode setzt die zuverlässige Kenntnis der Wellenlängen der Interferenzstreifen voraus. Sie wurden für die benutzte Quarzplatte von Köhler (vgl. oben) mit einem guten Gitter sehr genau bestimmt. Er bezeichnete die 12 im Spektrum sichtbaren Streifen nach wachsender Wellenlänge geordnet mit λ_k ($k = 1, 2, \ldots., 12$). Von ihnen sind die blauen wegen zu geringer Schärfe zu Messungen nicht benutzt worden. Die λ_6, λ_8, λ_{10}, λ_{12} entsprechen gekreuzten, die λ_7, λ_9, λ_{11} parallelen Polarisatoren. Die Wellenlänge des im prismatischen Spektrum sehr scharfen Streifens λ_{12} wurde von Köhler nicht gemessen, da bei der Messung mit dem Gitter die geringe Intensität im Rot diesen Streifen sehr verwaschen erscheinen ließ. Es wurde daher versucht, seine Wellenlänge auf eine andere Art zu bestimmen.

Bei seiner Eichung nach Wellenlängen erfüllt ein Kompensator die Bedingung:

$$n_e - n_0 = \frac{\lambda}{c \cdot s_2},$$

worin c die „Kompensatorkonstante" ist.[2]) Beide Seiten dieser Gleichung sind Funktionen von λ; die linke Seite stellt die Dispersionskurve des Quarzes dar, die rechte für ein bestimmtes s_2 eine Gerade. Stellt man diese beiden Kurven graphisch dar, so muß die Abszisse ihres Schnittpunktes die zu dem betreffenden s_2 gehörige Wellenlänge sein. Die Werte von $n_e - n_0$ wurden aus der Formel von v. d. Willigen[3]) berechnet. s_2 wurde für λ_{12} durch Kompensation dieses Streifens um eine Wellenlänge gemessen. Die Kompensatorkonstante c wurde bestimmt für die Hg-Linie 546,08 $\mu\mu$ mittels Mono-

1) Für die einzige Ausnahme, die P. v. Bjerkén an Gelatine und Kautschuk feststellt, weist W. König (Ann. d. Phys. 28. S. 420. 1909) nach, daß diese Abweichung von der Proportionalität zwischen Deformation und Doppelbrechung nur eine scheinbare ist.

2) Vgl. hierzu: W. König, Ann. d. Phys. 17. S. 1016. 1882.

3) Vgl. hierzu: v. d. Willigen, Fortschritte d. Physik 25. S. 285. 1869.

chromators und einer sehr lichtstarken Quecksilberdampflampe gemäß der Gleichung

$$c = \frac{\lambda}{s_2 (n_e - n_0)};$$

hierzu wurde s_2 zwischen gekreuzten Nikols (ohne Quarzplatte) durch Drehen des Kompensators aus der Nullage bis wieder zu vollkommener Dunkelheit bestimmt. So ergab sich für λ_{12} eine Wellenlänge von 654 $\mu\mu$. Den anderen Streifen wurden die von Köhler angegebenen Werte zugrunde gelegt. Es war:

Tabelle 1.

λ_6	λ_7	λ_8	λ_9	λ_{10}	λ_{11}	λ_{12}
$\mu\mu$: 496,1	515,5	536,5	559,9	585,4	614,1	645,0

Die Genauigkeit der bei λ_{12} angewandten Wellenlängenbestimmung wurde, wie folgt, ermittelt:

Nach der Kompensatorgleichung war: $\lambda = (n_e - n_0)\, c \cdot s_2$. Wird statt s_2 der falsche Wert $s_2' = s_2 + \Delta s$ abgelesen, so ist λ falsch um $\Delta \lambda = c \cdot (n_e - n_0)\, \Delta s$. Berücksichtigt man noch, daß bei den Kompensatorablesungen die einzelnen Werte um höchstens 4—5 Skalenteile schwankten, daß ferner stets die Mittelwerte aus 10 Beobachtungen benutzt wurden, so kann man unbedenklich annehmen, daß Δs sicher nicht größer als 2 Skalenteile war. Die oben erwähnte Bestimmung der Kompensatorkonstanten ergab $c = 30{,}6$. Nimmt man schließlich für $n_e - n_0$ (Quarz) den Wert von 0,0091, so wird der größte wahrscheinliche Fehler

$$\Delta \lambda = 0{,}56\ \mu\mu.$$

Von Interesse ist auch die Frage, ob die bei der vorhandenen Breite der Streifen beobachtete Streifenmitte tatsächlich mit dem Minimum der Intensität zusammenfällt, oder ob die im prismatischen Spektrum mit abnehmendem λ wachsende Auseinanderziehung der Farben und die durch die Interferenzbedingung hervorgerufene Unsymmetrie der Streifen das Messungsergebnis fehlerhaft beeinflussen.

Zur Untersuchung dieser Frage ist es nötig, zunächst die Intensitätsverteilung in unserem Interferenzspektrum zu betrachten. Der Einfachheit halber seien hier nur die bei paral-

lelen Nikols auftretenden Streifen untersucht. Die Intensitätsverhältnisse sind natürlich bei den durch gekreuzte Polarisatoren erzeugten Streifen analog.

Es treffe linear polarisiertes Licht von der Amplitude a, dessen Schwingungsrichtung unter 45° gegen die Achsen geneigt ist, auf eine achsenparallele Kristallplatte. Diese Schwingung wird dann in 2 Komponenten in Richtung der Achsen zerlegt, die die Amplitude $\frac{a}{\sqrt{2}}$ besitzen und einen Gangunterschied

$$\delta = \frac{d(n_e - n_o)}{\lambda}$$

erhalten. Die resultierende Schwingung hat dann die Amplitude:

$$A = a \cdot \cos \pi \delta.$$

Die gesuchte Abhängigkeit der Intensität von der Wellenlänge ist dann gegeben durch:

$$J = A^2 = a^2 \cos^2 \frac{\pi \cdot d(n_e - n_o)}{\lambda}.$$

Diese Funktion schwankt periodisch zwischen den Extremwerten 0 und a^2. Doch zeigt eine graphische Darstellung, daß die Intensität von der Stelle des Minimums nach den beiden Seiten unsymmetrisch anwächst. Um zu prüfen, ob diese Unsymmetrie der Streifen einen Einfluß auf die gemessene Lage der Streifen hat, wurde zunächst die Streifenbreite bestimmt. Sie wurde in Graden der Spektrometerteilung gemessen und dann an Hand der aus der Messung dreier Streifen auf der Spektrometerteilung bestimmten Eichkurve des Spektrometers graphisch in $\mu\mu$ umgerechnet. Sie ergab sich zu etwas über 5 $\mu\mu$.

Unter der Annahme, daß das Auge auf die Mitte zwischen den beobachteten Randpunkten der Streifen einstellt statt auf das eigentliche Intensitätsminimum, wurde der größtmögliche Unterschied zwischen der beobachteten Streifenmitte und dem tatsächlichen Minimum graphisch zu etwa 0,01 $\mu\mu$ ermittelt. Dieser in der Unsymmetrie der Intensitätsverteilung der Streifen liegende Fehler ist also zu vernachlässigen. Etwas größer ist der Fehler, der daraus entspringt, daß infolge der nach dem Blau zunehmenden Auseinanderziehung der Wellenlängen im prismatischen Spektrum die im Beugungs- und im

prismatischen Spektrum geschätzten Streifenmitten nicht genau den gleichen Wellenlängen entsprechen. Doch lehrt eine Überschlagsrechnung auf Grund einer Messung der Dispersionsverhältnisse des benutzten prismatischen Spektrums, daß auch dieser Fehler nicht größer als $0{,}2\,\mu\mu$ sein dürfte. Er konnte daher ebenfalls außer acht bleiben.

Justieren der Apparatur.

Bei den Probemessungen traten dauernd störende Erscheinungen auf, die zunächst schwer erklärt werden konnten, wie: systematische Abweichungen zwischen den bei parallelen und den bei gekreuzten Nikols gemessenen Werten, Abhängigkeit des Nullpunktes des Kompensators von der Wellenlänge, verschiedene Eichwerte des Kompensators bei Eichung nach den verschiedenen Seiten (für positive oder negative Doppelbrechung). Bei jeder Messung erhielt man einen anderen Nullpunkt und eine andere Eichkurve des Kompensators, ohne einen Anhaltspunkt zu haben, welches die richtige war. Eine genaue Untersuchung zeigte, daß diese Erscheinungen sämtlich auf ungenaue Justierung der Apparatur zurückgeführt werden können; im folgenden sollen nun alle derartigen Fehlerquellen durch mangelhafte Justierung ausführlich diskutiert und Mittel angegeben werden, die eine fehlerfreie Justierung gestatten.

Die Quarzplatte.

Ein Fehler kann entstehen durch falsche Orientierung der Achsen der Quarzplatte. Um ein Kriterium dafür zu finden, daß die Quarzplatte unter 45° gegen die Polarisatoren geneigt ist, gehen wir von folgender allgemeinen Betrachtung aus:

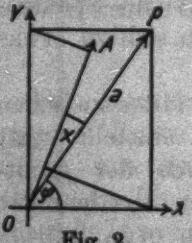


Fig. 2.

OX und OY seien die beiden Schwingungsrichtungen einer parallel der Achse geschnittenen Quarzplatte. Unter dem Winkel φ zur X-Achse treffe eine linear polarisierte Lichtwelle S mit der Amplitude $a = OP$ auf; sie wird in zwei Schwingungen zerlegt, die die Phasendifferenz

$$\delta = \frac{2\pi d(n_e - n_o)}{\lambda}$$

erhalten.

Ist der Analysator unter dem Winkel χ gegen den Polarisator geneigt, so erhält man für die Intensität der resultierenden Schwingung:[1])

$$J = a^2[\cos^2\varphi\cos^2(\varphi+\chi) + \sin^2\varphi\sin^2(\varphi+\chi) + 2\sin\varphi\sin(\varphi+\chi)\cos\varphi\cos(\varphi+\chi)\cdot\cos\delta].$$

Im Falle gekreuzter Nikols wird $\chi = \frac{\pi}{2}$ und

$$J = a^2\cdot\sin^2 2\varphi\cdot\sin^2\frac{\delta}{2}.$$

Für ein bestimmtes φ wird dieser Ausdruck stets nur dann ein Minimum haben, wenn $\sin\delta = 0$; dann ist er aber auch konstant = Null. D. h.: Für gekreuzte Nikols wird die Intensität im Spektrum unabhängig von einer Drehung der Quarzplatte um den Strahlengang als Achse stets gleich Null sein, sobald $\sin\delta = 0$, oder

$$\delta = \frac{2\pi d(n_e - n_0)}{\lambda} = 2k\pi,$$

oder

$$d(n_e - n_0) = 2k\frac{\lambda}{2}, \quad (k = 1, 2, 3\ldots);$$

das sind aber gerade die Stellen unserer Interferenzstreifen.

Für parallele Nikols wird $\chi = 0$ und

$$J = a^2\left(1 - \sin^2 2\varphi\cdot\sin^2\frac{\delta}{2}\right).$$

Dieser Ausdruck hat für ein bestimmtes φ offenbar dann ein Minimum, wenn $\sin^2\frac{\delta}{2} = 1$, d. h. $\cos\delta = -1$ ist.

Dann muß sein:

$$\delta = \frac{2\pi d(n_e - n_0)}{\lambda} = (2k-1)\pi,$$

oder

$$d(n_e - n_0) = (2k-1)\frac{\lambda}{2}, \quad (k = 1, 2, 3\ldots);$$

das sind aber wieder die entsprechenden Wellenlängen der Interferenzstreifen bei parallelen Polarisatoren.

Die Minima der Intensität bleiben also bei gekreuzten und bei parallelen Nikols unabhängig von einer Drehung der Quarzplatte stets an denselben Stellen des Spektrums.

1) Vgl. auch F. Pockels, Lehrbuch d. Kristalloptik, Leipzig 1906. S. 213.

Während sie jedoch bei gekreuzten Polarisatoren an diesen Stellen unabhängig von φ konstant die Intensität Null haben, ist für parallele Nikols die Intensität der Minima noch von der Neigung der Platte abhängig. Es wird hier nämlich:

$$J = a^2 \cdot \cos^2 2\varphi .$$

J wird nur für

$$\varphi = \frac{\pi}{4}, \quad \frac{3\pi}{4} \ldots$$

gleich Null und nimmt, wie das Polardiagramm zeigt, bei geringer Drehung der Platte sehr rasch zu. Das Experiment bestätigt diese Folgerung. Bei parallelen Nikols sind die Streifen nur in ganz bestimmter Lage der Quarzplatte scharf. Bei einer Drehung der Platte werden sie sofort unscharf, um bald ganz zu verschwinden. Diese Tatsache liefert ein bequemes Mittel zur Justierung der Quarzplatte.

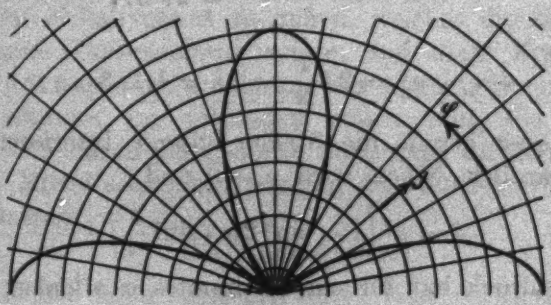


Fig. 8.

Wichtig ist auch die Frage, wie ein Fehler vermieden werden kann, der dadurch entsteht, daß der Strahlengang die Quarzplatte nicht genau senkrecht durchsetzt. Denn ein Schrägstehen der Quarzplatte hat eine (in beiden Hälften verschiedene) Änderung ihrer optischen Dicke und damit eine Verschiebung der Streifen zur Folge.

Für den schrägen Durchgang eines parallelen Lichtbündels durch eine planparallele, einachsige, achsenparallel geschnittene Kristallplatte gelten folgende Formeln:[1])

1) Vgl. Verdet Exner, Wellentheorie des Lichtes. Braunschweig 1881. Bd. II. S. 108—114.

I. Liegt die Einfallsebene senkrecht zur Kristallachse, so wird der erzeugte Gangunterschied:

$$\Delta_{\mathrm{I}} = d \cdot \left(\sqrt{n_e^2 - \sin^2\alpha} - \sqrt{n_0^2 - \sin^2\alpha}\right).$$

Hier sind d die Plattendicke, α der Einfallswinkel, n_e und n_0 die beiden Hauptbrechungsindizes des Kristalls.

II. Entsprechend gilt für den Fall, daß die Einfallsebene parallel der Kristallachse liegt:

$$\Delta_{\mathrm{II}} = d\,(n_e - n_0) \cdot \frac{1}{n_0} \cdot \sqrt{n_0^2 - \sin^2\alpha}.$$

Wie auch die graphische Darstellung (Fig. 4, $d = 1$, $n_e = 1{,}55329$, $n_0 = 1{,}54419$) zeigt, nimmt Δ_{I} mit wachsendem $|\alpha|$ zu, während Δ_{II} mit wachsendem Einfallswinkel kleiner wird; und zwar unabhängig davon, nach welcher Seite die Platte schief steht. Die Doppelquarzplatte besteht nun aus zwei Hälften, von denen sich bei einer Schrägstellung um eine vertikale Achse der Teil, bei dem die Kristallachse vertikal liegt, wie Platte I, die andere wie Platte II verhält. Bei einer Schrägstellung um eine horizontale Achse vertauschen die beiden Hälften ihre Rollen. Jedesmal bewirkt aber die Schiefstellung in Platte I eine scheinbare Verdickung, in Platte II eine scheinbare Verringerung der Dicke. Im Spektrum muß sich also jede Schrägstellung der Platte durch eine Verschiebung der Streifen nach entgegengesetzten Seiten bemerkbar machen.

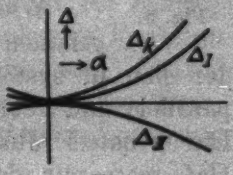


Fig. 4.

Auf Grund dieser Betrachtungen wurden Nikols und Quarzplatte folgendermaßen justiert: Zunächst wurden die Nikols durch Einstellen auf vollkommene Dunkelheit gekreuzt. Dann wurde die Quarzplatte in den Strahlengang gebracht und mit Hilfe des von ihr reflektierten Spiegelbildes ungefähr senkrecht gestellt. Nachdem dann die Trennungslinie der beiden Hälften nach Augenmaß wagrecht gestellt war, wurden die Nikols, die mit einer Einschnappvorrichtung bei Drehung um 90° versehen waren, parallel gestellt. Jetzt ließ sich einerseits durch Drehung der Platte um den Strahlengang als Achse und Einstellung auf größte Schärfe der Streifen und andererseits durch Neigung der Platte gegen den Strahlengang und Einstellen auf genaues Übereinanderstehen der Streifen die

Quarzplatte einwandfrei justieren. Eine etwaige geringe Ungleichheit in der Dicke der beiden Platten wurde dabei noch durch eine kleine Neigung der Platte in der passenden Richtung automatisch kompensiert.

Der Kompensator.

Der benutzte Kompensator war ein Soleil-Babinet, wie ihn Fig. 5 in der Aufsicht zeigt. Die Quarzplatte und der eine Keil waren verkittet. Gegen diese Kombination, die feststand, war der andere Teil beweglich. Die Schraffierung deutet die Achsenlage an. Die Kombination A war gegen den Keil B drehbar mittels einer Stellschraube, um eine genaue Justierung der Achsen der beiden Teile gegeneinander zu ermöglichen.

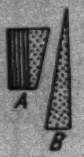


Fig. 5.

Wie der Versuch zeigt, rührt von einer ungenauen Einstellung dieser Schraube der Fehler her, der sich in systematischen Abweichungen zwischen den für parallele und gekreuzte Nikols angestellten Messungen äußert. Ein genaues Justierungsmittel erhält man folgendermaßen. Hat man nur den Kompensator (in der Nullage) zwischen parallelen Nikols, so erscheinen im allgemeinen viele dunkle Streifen im Spektrum, die bei Drehung der Stellschraube nur in der richtigen Lage von A gegen B kurz verschwinden, um bei weiterem Drehen sofort wieder aufzutauchen. Der theoretische Beweis für diese Erfahrungstatsachen muß unterbleiben, da die rechnerischen Schwierigkeiten zu seiner Bewältigung zu groß sind.

Eine weitere Fehlerquelle bildet eine Neigung des Kompensators gegen den Strahlengang. Fassen wir den Kompensator als eine Kombination zweier Quarzplatten auf, in denen die Achsen zueinander senkrecht liegen, so erhalten wir eine Darstellung des bei schrägem Durchgang durch den Kompensator entstehenden Gangunterschiedes durch Subtraktion der beiden oben für die Platten I und II aufgestellten Formeln. Es wird (vgl. Fig. 4):

$$\Delta_\lambda = \Delta_\mathrm{I} - \Delta_\mathrm{II} = d_v\left(\sqrt{n_e^2 - \sin^2\alpha} - \sqrt{n_0^2 - \sin^2\alpha}\right) - d_\lambda \frac{n_e - n_0}{n_0}\sqrt{n_0^2 - \sin^2\alpha}.$$

Darin bedeuten d_v und d_λ die Dicken der Kompensatorplatte mit vertikaler bzw. horizontaler Achsenlage, wenn wir zu-

nächst eine Schrägstellung um eine vertikale Achse betrachten. Für eine Neigung um eine horizontale Achse gilt natürlich ganz Analoges.

Durch Nullsetzen des erzeugten Gangunterschiedes erhalten wir für die Nullage des Kompensators die Bedingung:

$$\frac{d_h}{d_v} = \frac{\sqrt{n_e^2 - \sin^2\alpha} - \sqrt{n_0^2 - \sin^2\alpha}}{\frac{n_e - n_0}{n_0} \cdot \sqrt{n_0^2 - \sin^2\alpha}};$$

oder:

$$d_h = \frac{d_v \cdot n_0}{n_e - n_0}\left(\sqrt{\frac{n_e^2 - \sin^2\alpha}{n_0^2 - \sin^2\alpha}} - 1\right).$$

D. h.: Die Dicke der veränderlichen Kompensatorplatte oder, was dasselbe ist, die gemessene Nullage ist bei Schrägstellung um einen bestimmten Winkel α noch eine Funktion der Wellenlänge. So erklärt sich auch die von Köhler (Diss., S. 10) gefundene Abhängigkeit der Nullage des Kompensators von der Wellenlänge. Im Falle richtiger Justierung ($\alpha = 0$) ergibt die Formel: $d_h = d_v$.

Wie oben gezeigt, wächst Δ_I für ein bestimmtes d_v mit zunehmendem $|\alpha|$; dagegen nimmt für ein festes d_h der Ausdruck Δ_{II} mit wachsendem $|\alpha|$ stets ab. Daraus folgt, daß $\Delta_k = \Delta_I - \Delta_{II}$ mit wachsendem $|\alpha|$ größer wird, also für $\alpha = 0$ ein Minimum besitzt. In der Tat findet man, daß die Interferenzstreifen bei Drehung des Kompensators, sowohl um eine horizontale als auch um eine vertikale Achse, sich sehr stark verschieben und bei Durchgang durch die zum Strahlengang vertikale Lage ($\alpha = 0$) ihre Verschiebungsrichtung umkehren.

Nach diesen Betrachtungen ist auch eine genaue Justierung des Kompensators möglich: nachdem die Stellschraube (vgl. oben) richtig eingestellt ist, wird der Kompensator zunächst nach Augenmaß und mit Hilfe des reflektierten Lichtbündels senkrecht zum Strahlengang gestellt. Liegen die Achsen nicht genau unter 45° gegen die Nikols, so wird dieser Fehler behoben, indem man den Kompensator auf einen Gangunterschied stellt, der einen Streifen im Spektrum liefert, und dann gerade so wie bei der Quarzplatte, zwischen parallelen Nikols auf größte Schärfe des Streifens eingestellt. Ein vertikales

oder horizontales Schrägstehen beseitigt man durch Feststellen des Kompensators in der Lage des Minimums des Gangunterschiedes.

Das doppelbrechende Medium.

Das zu untersuchende Material (Glasprismen mit rechteckiger Grundfläche, Gelatineplatten usw.) läßt sich mit Hilfe des Spiegelbildes des aus dem Polarisator austretenden Lichtbündels mit genügender Genauigkeit senkrecht zum Strahlengang stellen. Bei der Quarzplatte ist eine derartige Justierung fehlerhaft, da sie infolge ihrer starken Abblendung (vgl. W. Köhler, Diss.) nur das schmale Bild des freigelassenen Spaltes reflektiert, das natürlich in dem breiten aus dem Polarisator austretenden Lichtbündel einen ziemlich großen Spielraum hat. Bei dem Kompensator ist diese Art der Justierung ganz unzuverlässig, da er vier verschiedene Bilder des einfallenden Lichtes reflektiert.

Wesentlich schwieriger und auch schwerwiegender ist die Frage, wie man die Dehnungsrichtung der zu untersuchenden Substanz der Achsenrichtung der Quarzplatte parallel stellen kann. Denn einerseits kann man sich bei einer Einstellung des Mediums nach Augenmaß gut um einige Grade verschätzen, andererseits zeigt die Rechnung, daß eine derartige Neigung das Resultat der Messung erheblich entstellt.

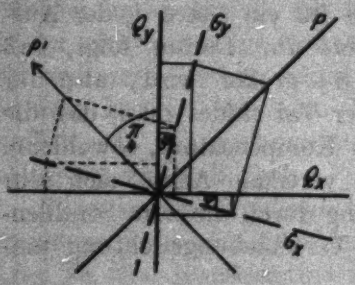


Fig. 6.

Nehmen wir nämlich an, die Schwingungsrichtungen Q_x und Q_y der Quarzplatte (und auch des Kompensators) seien genau unter 45° gegen den Polarisator P (oder auch P', die eine dieser beiden Lagen gilt für gekreuzte, die andere für parallele Nikols) geneigt. Die Achse der untersuchten doppelbrechenden Platte G_x bzw. G_y sei um den Winkel φ gegen die Achse der Quarzplatte geneigt. Hat die auftreffende linear-polarisierte Schwingung die Amplitude a, so wird:

$$\begin{cases} G_x = \frac{a}{\sqrt{2}}(\cos\varphi \mp \sin\varphi)\sin\omega t, \\ G_y = \frac{a}{\sqrt{2}}(\cos\varphi \pm \sin\varphi)\sin(\omega t + \delta). \end{cases}$$

Und zwar gilt immer das obere Zeichen für die Polarisatorlage P, das untere für P'. δ ist wieder die entstandene Phasendifferenz. Jede dieser beiden Schwingungen liefert nun beim Auftreffen auf die Quarzplatte je eine in Richtung von Q_x und Q_y schwingende Komponente. Durch Anwendung des Interferenzprinzips erhält man für die beiden in die Quarzplatte eintretenden Schwingungen:

$$Q_x = \frac{a}{\sqrt{2}} \cdot A_x \cdot \sin(\omega t + \vartheta_1)$$

und

$$Q_y = \frac{a}{\sqrt{2}} \cdot A_y \cdot \sin(\omega t + \vartheta_2).$$

Hierin sind ϑ_1 und ϑ_2 gegeben durch:

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{tg}\vartheta_1 &= \frac{(\cos\varphi \pm \sin\varphi)\sin\varphi\sin\delta}{(\cos\varphi \mp \sin\varphi)\cos\varphi + (\cos\varphi \pm \sin\varphi)\sin\varphi\cos\delta}, \\ \operatorname{tg}\vartheta_2 &= \frac{(\cos\varphi \pm \sin\varphi)\cos\varphi\sin\delta}{(\cos\varphi \mp \sin\varphi)\sin\varphi + (\cos\varphi \pm \sin\varphi)\cos\varphi\cos\delta}. \end{aligned}\right\}$$

Die Phasendifferenz dieser beiden Schwingungen Q_x und Q_y ist nun offenbar $\vartheta = \vartheta_2 - \vartheta_1$. Diese Phasendifferenz, die infolge der Achsenneigung des Untersuchungsobjekts statt des richtigen δ kompensiert wird, gilt es jetzt zu bestimmen. Durch Einsetzen der Werte und Ausmultiplizieren wird:

$$\operatorname{tg}\vartheta = \operatorname{tg}(\vartheta_2 - \vartheta_1) = \frac{\operatorname{tg}\vartheta_2 - \operatorname{tg}\vartheta_1}{1 + \operatorname{tg}\vartheta_2 \cdot \operatorname{tg}\vartheta_1} = \frac{\sin\delta \cdot \cos 2\varphi}{\cos\delta + \operatorname{tg} 2\varphi}.$$ [1])

Hieraus kann man für eine bestimmte Neigung φ ϑ und den eigentlichen Fehler $\delta - \vartheta$ berechnen.

Für $\varphi = 5^0$ ergibt sich:

Tabelle 2.

$\delta =$	0^0	10^0	20^0	30^0	40^0	50^0	60^0	90^0	180^0	270^0
$\vartheta =$	0^0	$8^0\,23'$	$16^0\,48'$	$25^0\,17'$	$33^0\,54'$	$42^0\,39'$	$51^0\,35'$	$79^0\,51'$	180^0	$280^0\,9'$
$f = \delta - \vartheta =$	0^0	$1^0\,37'$	$3^0\,12'$	$4^0\,43'$	$6^0\,6'$	$7^0\,21'$	$8^0\,25'$	$10^0\,9'$	0^0	$-10^0\,9'$

1) Es ist interessant festzustellen, daß diese Beziehung unabhängig von der Stellung des Polarisators, dieser Fehler also der gleiche für parallele und gekreuzte Nikols ist.

Bei konstantem $\delta = 90^0$ ändert sich der Fehler mit φ:

Tabelle 3.

$\varphi =$	1^0	2^0	3^0	4^0	5^0
$f =$	2^0	4^0	$6^0\,3'$	$8^0\,5'$	$10^0\,9$

Dieser Fehler kann also das Resultat einer Messung erheblich fälschen. Er wurde dadurch ausgeschaltet, daß der Dehnungsapparat, in dem die Deformation des Mediums erfolgte (vgl. unten), zunächst zwischen parallele Nikols gebracht wurde. Eine Probegelatineplatte wurde dann bis zu einem Gangunterschied gedehnt, der einen Streifen im Spektrum hervorrief. Die weitere Justierung erfolgte dann (genau wie bei der Quarzplatte) durch Einstellen auf größte Streifenschärfe. Diese Lage des Dehnungsapparates wurde festgelegt durch ein Pendel, das an ihm angebracht wurde und auf einer Skala spielte. Nachdem dann die Apparatur vollkommen durchjustiert war, wurde der Dehnungsapparat bei jeder einzelnen Messung so eingestellt, daß der Faden des Pendels auf der durch die erste Probejustierung festgelegten Marke der Skala stand.

Die Methode zur Messung der Dispersion des nicht deformierten Materials.

Für dieselben Wellenlängen, für die die Doppelbrechung gemessen wird, sollte auch der Brechungsexponent der nicht deformierten Substanz bestimmt werden. Köhler benutzte zu diesen Messungen eine Methode, die ihm gestattete, für die Wellenlänge der Interferenzstreifen den Grenzwinkel der totalen Reflexion des Materials gegen Schwefelkohlenstoff und damit seinen Brechungsindex zu bestimmen. Diese Art der Messung, die sich bei näherer Untersuchung als unzulänglich erwies, wurde durch folgende Anordnung ersetzt. In Verlängerung des Hauptstrahlenganges (vgl. Fig. 1) wurde ein zweites Spektrometer Sp_2 eingebaut, auf dessen Spalt nach Beseitigung des totalreflektierenden Prismas T die Quarzplatte Q abgebildet wurde. Man kann dann die Dispersion der Gelatine in einem Hohlprisma für die Wellenlängen der Interferenzstreifen der Quarzplatte messen. Man könnte natürlich auch beide Messungen an einem Spektrometer aus-

führen. Der getrennte Strahlengang wurde gewählt, weil sich zur Messung der Doppelbrechung ein Spektrometer mit feststehendem Gradsichtprisma großer Dispersion [1]) als besonders geeignet erwies. Zur Messung der Dispersion im Hohlprisma, die nach der Methode der minimalen Ablenkung stattfand, ist aber ein derartiges Instrument nicht zu verwenden.

Die Genauigkeit der benutzten Methoden.

a) Bei Bestimmung der Dispersion der Doppelbrechung.

Die gemessenen Gangunterschiede erhält man aus

$$\delta = \frac{d(n_e - n_o)}{\lambda} = \frac{s_1}{s_2};$$

hierin können die mit dem Kompensator gemessenen s_1 und s_2 mit einem Ablesefehler f behaftet sein. Nach S. 432 ist $f \leqq 2$ Skalenteile. Liest man $s + f$ statt s ab, so erhält man statt δ das falsche

$$\delta' = \frac{s_1 \pm f}{s_2 \pm f} = \delta \cdot \frac{1 \pm \frac{f}{s_1}}{1 \pm \frac{f}{s_2}}.$$

Wählt man die Vorzeichen stets so, daß der Fehler des Resultates $F = |\delta' - \delta|$ einen möglichst großen Wert annimmt, so wird weiter

$$F = |\delta' - \delta| = \frac{f(1 + \delta)}{s_2 - f};$$

da aber s_2 im Mittel (vgl. unten) etwa $= 2000$ war, und $f = 2$, so wird:

$$F = \left| \frac{1 + \delta}{1000} \right|$$

und der prozentuale Fehler wird

$$x = 100 \cdot \frac{F}{\delta} \text{ Proz.}$$

$$= \frac{1 + \delta}{10 \cdot \delta} \text{ Proz.}$$

Für die untersuchten Gelatinelösungen lag δ zwischen 0,38 und 0,84, also x zwischen 0,22 Proz. und 0,36 Proz.

1) Das benutzte Spektrometer wurde eigens für diesen Zweck von der Firma Hensoldt-Wetzlar angefertigt und liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt.

Für die Dispersionsmessungen ist es aber von Wichtigkeit, daß der mögliche Fehler F auch klein ist gegen die Differenzen der Doppelbrechung für die einzelnen Wellenlängen. Diese Differenz $\delta(\lambda_{12}) - \delta(\lambda_6)$ betrug bei den Gelatinelösungen im Mittel 0,16. Sowohl $\delta(\lambda_{12})$ als auch $\delta(\lambda_6)$ können nach dem oben gesagten um 0,0016 fehlerhaft sein. $\delta_{12} - \delta_6$ kann dann um höchstens 0,0032 = 2 Proz. falsch bestimmt sein.

b) Bei Messung der Dispersion des isotropen Mittels.

Die Bestimmung der Dispersion der Gelatinelösungen erfolgte in einem 60°-Hohlprisma auf Grund der Methode der minimalen Ablenkung nach der bekannten Formel:

$$n = \frac{\sin\left(\frac{\varphi + \alpha}{2}\right)}{\sin\frac{\varphi}{2}},$$

worin φ der Prismenwinkel und α der Ablenkungswinkel ist. Ein Ablesefehler in φ oder in α muß sich dann in dem errechneten Brechungsexponenten n bemerkbar machen gemäß:

$$dn = \frac{\partial n}{\partial \varphi} d\varphi + \frac{\partial n}{\partial \alpha} d\alpha = \frac{\cos\frac{\varphi+\alpha}{2}}{\sin\frac{\varphi}{2}} \cdot \frac{d\varphi + d\alpha}{2} - \frac{\sin\frac{\varphi+\alpha}{2} \cdot \cos\frac{\varphi}{2}}{\sin^2\frac{\varphi}{2}} \cdot \frac{d\varphi}{2}.$$

Der Teilkreis des benutzten Spektrometers war mit Nonius auf 10″ genau ablesbar. Die Messungen erfolgten so, daß nach beiden Seiten das Minimum der Ablenkung bestimmt wurde; dann war der abgelesene Winkel $\psi = 2\alpha$.

Diese Art der Ablesung gestattet eine gute Kontrolle der Beobachtungsgenauigkeit. Es wurde nämlich für alle Messungen die Spaltstellung einerseits gemessen und andererseits als das Mittel aus den Einstellungen nach den beiden Seiten errechnet. Die größte Differenz zwischen diesen beiden Bestimmungen der Spaltlage und damit auch der größte unterlaufene Ablesungsfehler betrug $\Delta = 10''$. Da nun stets nahezu $\varphi = 60^0$, $\alpha = 25^0$ und $\Delta\varphi$ bzw. $\Delta\alpha$ höchstens gleich 10″ war,

so war der größte mögliche Fehler der errechneten Brechungsexponenten:

$$\Delta n = + 0{,}87 \frac{\Delta \varphi}{2} + 1{,}47 \frac{\Delta u}{2} = 0{,}000058,$$

also jedenfalls kleiner als 0,0001.

Das untersuchte Material.

Messungen wurden ausgeführt an wäßrigen Gelatinelösungen und Gläsern.

Die Gelatinelösungen wurden hergestellt aus reiner weißer Gelatine, die von den „deutschen Gelatinefabriken" in Schweinfurt bezogen war. Eine abgewogene Menge fester Gelatine wurde mit der entsprechenden Menge destillierten Wassers übergossen und unter ständigem Umrühren mit einem Glasstabe im Wasserbade erhitzt. Den fertigen Lösungen wurden noch zum Teil chemische Zusätze beigefügt. Die Lösungen wurden dann in die Gußform des Dehnungsapparates bzw. in das aus Planplatten zusammengekittete Hohlprisma gegossen. Das erstarrte Material gelangte erst frühestens nach 24 Stunden zur Untersuchung, da, wie zuerst E. Fraas[1]) und dann Hatschek[2]) feststellten, Gelatinelösungen erst nach Verlauf dieser Zeit nach dem Erstarren als Substanzen mit festen physikalischen Eigenschaften betrachtet werden können.

Die Zusammensetzung der benutzten Lösungen war:

Tabelle 4.

Bezeichnung der Lösung	I	II	III	IV
Gelatinegehalt	17,2 Proz.	20 Proz.	21 Proz.	20 Proz.
Zusatz	—	10 g NaCl	15,9 g Zucker	2,5 g $CuSO_4$

Außerdem wurde noch eine 0,08 mm dicke Gelatinefolie, wie sie in Bibliotheken zur Schonung von Urkunden verwendet werden, untersucht.

---

1) E. Fraas, Wied. Ann. d. Phys. **53**. S. 1074. 1894.
2) Hatschek, Kolloid-Zeitschr. **25**. S. 210. 1921.

An Gläsern wurde untersucht:

1. Das schon von Köhler gemessene Glasprisma mit den optischen Konstanten:[1] $n_D = 1{,}532$, $\nu_{C-F} = 0{,}00929$.
2. Das bei dem Versuch (S. 454) benutzte Didymglas mit den Konstanten:[1] $n_D = 1{,}528$, $\nu_{C-F} = 0{,}00919$.

Die beiden Prismen besaßen die Ausmessung $9 \cdot 9 \cdot 50$ mm. Sie wurden in einer Presse, in der sie in einer Metallführung gehalten wurden, mit einem Gewicht von etwa 27 kg belastet.

Bei den ersten Messungen an den erstarrten Platten wasserhaltiger Gelatine zeigte sich eine sehr schnelle Zunahme der Doppelbrechung mit der Zeit. Um diesen Einfluß zu eliminieren, wurde zunächst die Meßmethode möglichst beschleunigt. Zu diesem Zweck wurde auf die Drehachse der Kompensatortrommel ein Verlängerungsstück aufgesetzt, das eine bequeme Bedienung des Kompensators vom Sitz des Beobachters aus gestattet. Ferner wurde neben dem Beobachtungsfernrohr des Spektrometers ein Ablesefernrohr eingebaut, so daß auch die Ablesung der Skala des Kompensators vom Sitz des Beobachters aus stattfinden konnte.

Trotz dieser Beschleunigung der Messungen waren die Werte schon nach einer Messung an allen Streifen des Spektrums für die ersten gemessenen Streifen so stark angewachsen, daß eine einwandfreie Bestimmung der Dispersionskurve unmöglich war. Tab. 5 zeigt die Änderung der Doppelbrechung einer 20prozentigen Gelatinelösung mit der Zeit für die Wellenlänge λ_{10}.

Tabelle 5.

Minuten:	0	10	20	30
$\frac{d(n_e - n_o)}{\lambda}$	0,632	0,676	0,714	0,748

Da dieses rasche Anwachsen der Doppelbrechung wahrscheinlich dem Einfluß des Austrocknens der Gelatineplatte an der Luft zuzuschreiben war, wurde zunächst der zur Dehnung benutzte Galgen in einen mit Glasfenstern versehenen Holz-

1) Ihre Bestimmung erfolgte mit dem Abbeschen Refraktometer.

kasten eingeschlossen. Die Luft in dem Holzkasten wurde durch feuchtes Fließpapier und eine aufgestellte Wasserschale möglichst feucht gehalten. Da trotz dieser Vorkehrung die Zunahme der Doppelbrechung mit der Zeit sich nicht wesentlich änderte, wurde noch einmal geprüft, ob diese Änderung tatsächlich dem Austrocknen zuzuschreiben war. Es wurde einmal das spezifische Gewicht eines Stückes Gelatine, das 21 Stunden in dem Holzkasten gehangen hatte und außerdem die Dichte eines Stückes derselben Lösung, das dieselbe Zeit luftdicht abgeschlossen aufbewahrt wurde, bestimmt. Es war im ersten Fall die Dichte $s = 1{,}0610$, im zweiten Fall $s = 1{,}0493$.

Um das also tatsächlich sehr starke Austrocknen zu vermeiden, wurde ein Dehnungsapparat angefertigt, der es gestattet, die Gelatine unter einer Flüssigkeit zu dehen. Der Metallträger A wird mit den Nuten N_1 auf die Ränder eines Glastroges aufgesetzt. Die an ihm befestigten Stahlstäbe St tragen am anderen Ende den fest verbundenen und in der Mitte den verschiebbaren Holzklotz C bzw. B. Die Gelatine wird zwischen C und B gegossen; hierzu wird der ganze Apparat auf eine Glasplatte mit Paraffin gekittet. Die Seiten der Gußform [1]) sind dann B und C und 2 Messingplatten, die in die Nuten N_2 (durch Strichelung angedeutet) eingelassen werden. Das Ganze wird wieder mit einer Glasplatte oben abgedeckt.

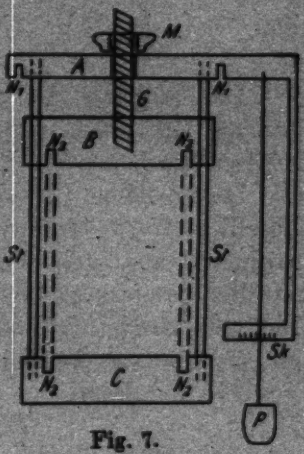


Fig. 7.

Nach dem Erkalten nimmt man die Glas- und Messingplatten wieder ab, die Gelatine haftet dann an den Innenseiten der Klötze B und C. Die Dehnung erfolgt durch Anziehen der Mutter M, die auf dem Gewinde G sitzt und so den Klotz B nach oben zieht. Seitlich ist noch ein Arm mit dem Pendel P und der Skala Sk, die zur Justierung dienen (vgl. S. 442) angebracht. Als Flüssigkeit, in der die Gelatine untersucht wird, wurde Toluol gewählt. Da die Glaswände des Leyboldtroges,

1) Die Dimensionen der gegossenen Platten waren 1 · 4 · 8 cm.

in den der Dehnungsapparat eingesetzt wurde, nicht vollkommen spannungsfrei waren, wurde eine Stelle ohne Doppelbrechung ausgeblendet. Bei den mit dieser Anordnung angestellten Versuchen waren die Austrocknungserscheinungen vollkommen verschwunden. Es zeigte sich vielmehr eine langsame Abnahme der Doppelbrechung mit der Zeit, die von der Relaxation der Gelatine herrührte. Diese Änderung war aber innerhalb des Zeitraums einer Messung unmerklich gering.

Es konnte unter Berücksichtigung der diesbezüglichen Ausführungen Leicks[1]) an Hand der Gouy[2])-Wienerschen[3]) Theorie der gleichzeitigen Wirkung von Rotationspolarisation und Doppelbrechung gezeigt werden, daß bei den vorliegenden Messungen der Einfluß der Drehung der Gelatinelösungen auf die beobachtete Doppelbrechung sicher ohne Bedeutung ist.

Die Messungsergebnisse.

Die Eichung des Kompensators, d. h. die Bestimmung der s_2 (vgl. oben) schwankte bei den ersten Versuchen von Messung zu Messung. Erst nach der vollkommenen Beseitigung der besprochenen Justierungsfehler wurden zuverlässig stets dieselben Werte erhalten. s_2 wurde bestimmt, indem vom Nullpunkt aus nach beiden Seiten für jede Wellenlänge 10 mal um den Gangunterschied einer Wellenlänge kompensiert wurde. Die betreffenden Ablesungen des Kompensators sind in Tab. 6 mit A_1 bzw. A_2 bezeichnet. s_2 ist dann gleich

$$\frac{A_1 - A_2}{2}.$$

$s_2 + A_2 = N$ liefert dann den gemessenen Nullpunkt des Kompensators. Da sich für die einzelnen Wellenlängen keine systematischen Abweichungen der N-Werte zeigten, wurde ihr arithmetisches Mittel als der wahre Nullpunkt N_0 angenommen. $\Delta = N_0 - N$ gibt noch für die einzelnen Wellenlängen die Abweichungen von diesem Werte an.

---

1) A. Leick, Ann. d. Phys. 14. S. 139. 1904.

2) Gouy, Journal de phys. 4. S. 149. 1885; Compt. rend. 100. S. 100. 1885.

3) O. Wiener, Ann. d. Phys. 35. S. 1. 1888.

Tabelle 6.

λ ($\mu\mu$)	A_1	A_2	s_2	N	$N_0 - N$
645	5750	1098	2326	3424	+ 3
614,1	5633	1218	2208	3426	+ 1
585,4	5528	1336	2096	3432	− 5
559,9	5418	1432	1993	3425	+ 2
536,5	5330	1528	1901	3429	− 2
515,5	5248	1612	1818	3430	− 3
496,1	5169	1678	1746	3424	+ 3

$N_0 = 3427.$

In den folgenden Tabellen sind die aus den Beobachtungen errechneten Werte sowohl der Dispersion der deformierten als auch der isotropen Substanzen zusammengestellt.

Tabelle 7.

Gel. I. Konzentration: 17 Proz., ohne Zusatz.

λ ($\mu\mu$)	s_1	$\frac{d(n_e - n_0)}{\lambda} = \frac{s_1}{s_2}$	$d(n_e - n_0)$	$\Delta = \frac{n_e - n_0}{\text{rel. } \lambda_{10}}$	n
645	1002	0,4308	277,0	0,9829	1,35875
614,1	1005	0,4552	279,5	0,9918	1,3596
585,4	1009	0,4814	281,8	1,000	1,3605
559,9	1013	0,5083	284,6	1,0099	1,3614
536,5	1019	0,5360	287,6	1,0204	1,3624
515,5	1025	0,5638	290,6	1,0313	1,3635
496,1	1034	0,5922	293,8	1,0426	1,3646

Tabelle 8.

Gel. II. Konzentration: 20 Proz. + Zusatz von 10 g NaCl.

λ ($\mu\mu$)	s_1	$\frac{d(n_e - n_0)}{\lambda}$	$d(n_e - n_0)$	Δ	n
645	1164	0,5004	321,8	0,9847	1,3738
614,1	1166	0,5281	324,3	0,9923	1,37465
585,4	1170	0,5582	326,8	1,0000	1,3756
559,9	1174	0,5891	329,8	1,0093	1,37655
536,5	1181	0,6213	333,3	1,0199	1,37755
515,5	1188	0,6535	336,9	1,0309	1,3785
496,1	1196	0,6850	339,9	1,0400	1,3795

Tabelle 9.

Gel. III. Konzentration: 21 Proz. + Zusatz von 15,9 g Zucker.

$\lambda\,(\mu\mu)$	s_1	$\frac{d\,(n_e - n_0)}{\lambda}$	$d\,(n_e - n_0)$	Δ	n
645	895	0,3848	247,4	0,9756	1,3804
614,1	901	0,4081	250,6	0,9878	1,3813
585,4	908	0,4332	253,6	1,0000	1,38236
559,9	913	0,4581	256,5	1,0114	1,3833
536,5	920	0,4840	259,6	1,0238	1,3844
515,5	927	0,5099	262,9	1,0365	1,3855
496,1	936	0,5378	266,8	1,0521	1,3866

Tabelle 10.

Gel. IV. Konzentration: 20 Proz. + Zusatz von 2,5 g $CuSO_4$.

$\lambda\,(\mu\mu)$	s_1	$\frac{d\,(n_e - n_0)}{\lambda}$	$d\,(n_e - n_0)$	Δ	n
585,4	1432	0,6832	399,9	1,0000	1,3639
559,9	1437	0,7210	403,7	1,0094	1,3649
536,5	1444	0,7596	407,5	1,0189	1,3658
515,5	1454	0,7998	412,3	1,0308	1,3668
496,1	1466	0,8396	416,6	1,0415	1,3677

Tabelle 11.

Wasserfreie Gelatinefolie. Dicke 0,08 mm.

$\lambda\,(\mu\mu)$	s_1	$\frac{d\,(n_e - n_0)}{\lambda}$	$d\,(n_e - n_0)$	$n_e - n_0$	Δ
645	273	0,11737	75,47	0,000944	0,9898
614,1	273	0,12364	75,92	0,000949	0,9958
585,4	273	0,13025	76,25	0,000953	1,0000
559,9	273	0,13698	76,70	0,000959	1,0059
536,5	273	0,14361	77,04	0,000963	1,0104
515,5	273	0,15017	77,41	0,000968	1,0153
496,1	273	0,15636	77,59	0,000970	1,0177

Bei dieser Messung war bei Dehnung bis zum Zerreißen der Folie stets s_1 konstant für alle Wellenlängen; in diesem Falle ist also die Dispersion der Doppelbrechung des untersuchten Materials proportional der des Quarzes.

In Übereinstimmung mit den übrigen Autoren wurde das Vorzeichen der Doppelbrechung bei sämtlichen gedehnten Gelatinepräparaten positiv, bei den gepreßten Gläsern negativ gefunden.[1])

Tabelle 12.

Glas, $n_D = 1{,}532$, $\nu_{C-F} = 0{,}093$.

$\lambda\ (\mu\mu)$	s_1	$\frac{d(n_e - n_0)}{\lambda}$	$d(n_e - n_0)$	Δ
645	— 164	— 0,07051	— 45,34	0,9779
614,1	— 165	— 0,07473	— 45,89	0,9897
585,4	— 166	— 0,07920	— 46,36	1,0000
559,9	— 166	— 0,08329	— 46,64	1,0059
536,5	— 167	— 0,08785	— 47,13	1,0165
515,5	— 168	— 0,09241	— 47,64	1,0275
496,1	— 169	— 0,09679	— 48,02	1,0358

Die Beziehungen der Dispersion der Doppelbrechung zur Dispersion des Mittels

Von den verschiedenen Theorien, die die künstliche Doppelbrechung zu erfassen suchen, ist die einzige, die eine quantitative Beziehung zwischen der Dispersion der Doppelbrechung eines deformierten Körpers einerseits und der Dispersion desselben Körpers im isotropen Zustand andererseits aufstellt, die von T. H. Havelock.[2]) Er geht von der Annahme aus, die künstliche Doppelbrechung entstehe durch anisotrope Anordnung der isotrop bleibenden Moleküle. Zwar gelangte schon Pockels[3]) durch rein qualitative Überlegungen zu der Folgerung, daß diese Theorie in ihren Forderungen nicht mit der Erfahrung übereinstimmt; doch ist es immerhin noch von

1) Auf Wunsch von Prof. König mache ich darauf aufmerksam, daß die von A. Leick in Tab. III seiner oben genannten Arbeit angeführten Werte der Brechungsexponenten für Gelatinelösungen mit Zusätzen viel zu hoch sind. Es ist nicht mehr festzustellen, wie diese irrtümlichen Zahlen hineingekommen sind, da der Verf. der Arbeit im Kriege gefallen ist. Die von mir gefundenen, wesentlich kleineren Zahlen entsprechen den Werten, die man nach dem optischen Verhalten der Salzlösungen erwarten kann und dürften als die richtigen anzusehen sein.

2) Th. H. Havelock, Proced. of the Royal Soc. London, A. S. 80. 1908.

3) F. Pockels, Physik. Zeitschr. 9. S. 314. 1908.

Interesse, die Havelockschen Formeln quantitativ zu prüfen. Es müßte nach dieser Theorie der Ausdruck:

$$C = \frac{d(n_e - n_0) \cdot n}{(n^2 - 1)^3}$$

konstant sein für alle Wellenlängen.

Aus den mitgeteilten Messungen ergeben sich folgende Werte für C:

Tabelle 13.

λ	645	614,1	585,4	559,9	536,5	515,5	496,1
Gel. I.	525,4	527,6	529,4	532,0	534,4	536,8	539,4
„ II.	561,4	563,2	564,6	566,9	569,8	572,9	575,2
„ III.	416,3	419,8	423,2	425,1	427,8	430,7	434,6
„ IV.	—	—	737,2	739,9	743,2	747,6	752,7

C wächst also für alle 4 Lösungen systematisch mit abnehmender Wellenlänge.

Dagegen zeigt sich eine ziemlich gute Proportionalität zwischen $n_e - n_0$ und $n \cdot (n^2 - 1)^3$. Es wird nämlich:

$$\frac{d(n_e - n_0)}{n(n^2 - 1)^3} = K,$$

wie aus Tab. 13 ersichtlich ist, konstant bei Lösung I, II und IV. Nur Lösung III zeigt ein geringes Anwachsen.

Tabelle 14.

λ	645	641,1	585,4	559,9	536,5	515,5	496,1
Gel. I.	336,5	336,5	336,1	336,3	336,3	336,6	336,0
„ II.	335,2	335,1	334,4	334,3	334,6	335,0	334,8
„ III.	241,3	242,3	242,7	243,2	243,5	244,0	244,9
„ IV.	—	—	460,7	460,2	460,3	459,4	461,4

Es ist hieraus auf alle Fälle zu ersehen, daß die Dispersion der künstlichen Doppelbrechung zu der natürlichen Dispersion der Substanz in keinem einfachen Verhältnis steht.

Umgestaltung der Methode zu Messungen in der Nähe von Absorptionsstreifen.

Messungen der Dispersion der künstlichen Doppelbrechung an absorbierenden Medien liegen bisher noch nicht vor. Es wurde daher versucht, qualitativ festzustellen, wie sich die

künstliche Doppelbrechung in der Nähe von Absorptionsstreifen verhält, und zu prüfen, ob die vorliegende Methode zu Messungen an absorbierenden Körpern verwendbar ist. Es wurden zunächst die hierzu wegen ihrer Parallelität mit den Absorptionsstreifen natürlich nicht brauchbaren senkrechten Interferenzstreifen der Quarzplatte durch das Spektrum schräg durchziehende ersetzt, die durch einen Gipskeil mit horizontal liegender Kante erzeugt wurden.

Wie macht sich nun an derartigen Streifen die Überlagerung einer weiteren Doppelbrechung bemerkbar? Diese schrägen Interferenzstreifen entstehen dadurch, daß überall dort im Spektrum Dunkelheit eintritt, wo Stellen des Keiles abgebildet werden, für die

$$d(n_e - n_0) = k \cdot \frac{\lambda}{2}$$

ist. Man erhält direkt die Gleichung der beobachteten Interferenzkurven, wenn man als Ordinate y die Höhe des Keiles bis zu dem betrachteten Punkt einführt: $y = d \cdot \operatorname{ctg} \alpha$ (Fig. 8). Unter Berücksichtigung der angeführten Bedingung für das Entstehen der Streifen wird weiter:

$$y = \operatorname{ctg} \alpha \cdot k \cdot \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{1}{n_e - n_0} .$$

Fig. 8.

Wird nun noch eine doppelbrechende planparallele Platte in den Strahlengang gebracht, die den Gangunterschied $D(N_e - N_0)$ hervorrufen möge, so treten jetzt die Streifen auf an den Stellen, für die

$$d(n_e - n_0) + D(N_e - N_0) = k \cdot \frac{\lambda}{2}$$

oder

$$d = \frac{k \cdot \frac{\lambda}{2} - D(N_e - N_0)}{n_e - n_0} .$$

ist. Bezeichnet man unter Beibehaltung des alten Koordinatensystems die ursprüngliche Lage von y mit y_0, so wird durch die Überlagerung der neuen Doppelbrechung:

$$y = d \cdot \operatorname{ctg} \alpha = \frac{\operatorname{ctg} \alpha}{n_e - n_0} \cdot \left[k \cdot \frac{\lambda}{2} - D(N_e - N_0) \right]$$

$$= y_0 - \frac{\operatorname{ctg} \alpha \cdot D(N_e - N_0)}{n_e - n_0} .$$ [1])

1) Hieraus läßt sich eine Beziehung ableiten, die gestattet, ohne Kompensator nur aus Abstand und Verschiebung der Streifen die Doppe-

Es sind nun zwei wesentlich verschiedene Fälle zu unterscheiden:

1. Das absorbierende Medium wird durch die Deformation dichroitisch. Dann liegt der Absorptionsstreifen für die beiden Strahlen bei verschiedenen Wellenlängen, also werden für die Ränder der Absorptionsgebiete N_e und N_0 nicht beide gleichzeitig unendlich; d. h. es wird für diese Stellen $N_e - N_0 = \pm\infty$ und damit: $y = \pm\infty$. Unsere Streifen werden also eine Aufbiegung erfahren müssen, wie sie ähnlich die Kurven der gewöhnlichen anomalen Dispersion bei Annäherung an Absorptionsgebiete zeigen.

2. Es tritt kein Dichroismus auf. Dann werden für alle Wellenlängen der Absorption N_e und N_0 gleichzeitig unendlich, und $N_e - N_0$ wird unbestimmt. Die Formel für y versagt also, und der Versuch muß über das Verhalten der künstlichen Doppelbrechung entscheiden. Gerade dieser Fall ist der wichtigere, da bisher nur bei sehr wenigen Körpern (Kautschuk[1]) und Kristalle der Silberhaloide[2])) durch Deformation Dichroismus erzeugt werden konnte.

Als Material zu einem derartigen Versuche wurde ein Didymglasprisma mit quadratischer Grundfläche ($9 \cdot 9 \cdot 50$ mm) benutzt, das von der Firma E. Leitz-Wetzlar liebenswürdigerweise hierfür zur Verfügung gestellt wurde. Das Ergebnis des Veruches zeigt folgende photographische Aufnahme:

Das oberste Bild stellt das Spektrum mit den wagrechten Interferenzstreifen dar, in dessen Mitte die beiden feinen Absorptionslinien $\left(\lambda = \begin{Bmatrix} 584\,\mu\mu \\ 596\,\mu\mu \end{Bmatrix}\right)$ [3]) des Didymglases liegen. Das Glas ist nicht deformiert.

---

brechung $\frac{D(N_e - N_0)}{\lambda}$ zu bestimmen. Es wird nämlich:

$$D(N_e - N_0) = y_0 - y \frac{n_e - n_0}{\operatorname{ctg} \alpha}.$$

Wie W. König (Wied. Ann. d. Phys. 69. S. 1. 1899) zeigt, ist aber $\operatorname{ctg} \alpha = \frac{a}{\lambda}(n_e - n_0)$, wenn a den Abstand eines Streifens von dem nächst niederer Ordnung bedeutet. Daher wird:

$$\frac{D(N_e - N_0)}{\lambda} = \frac{y_0 - y}{a}.$$

1) A. Kundt, Pogg. Ann. d. Phys. 151. S. 126. 1874.
2) v. Lasaulx, Sitzungsber. d. schles. Ges. f. vaterl. Kult. 1879. S. 171.
3) Vgl. Kayser, Handb. d. Spektroskopie. Leipzig 1905. Bd. III. S. 98.

In dem mittleren Bild haben sich die Streifen infolge der Doppelbrechung des jetzt gepreßten Glases nach unten verschoben. Die Deformationsachse liegt vertikal. Das Glas zeigte im Nörremberg bei gekreuzten Nikols Grüngelb zweiter Ordnung, hatte also einen Gangunterschied von $1^1/_2\,\lambda$.

Im untersten Bild sind die Achsen der Doppelbrechung um 90° gedreht, und die Streifen haben sich dementsprechend nach der entgegengesetzten Richtung wie in 2. verschoben. Die Pfeile bezeichnen die Lage eines entsprechenden Streifens in den 3 Teilbildern.

Die Aufnahmen zeigen, daß sich in 2. und 3. der Durchgang der Streifen durch das Absorptionsgebiet ebenso ungestört vollzieht wie in 1. Zum mindestens sind etwaige anomale Verzerrungen der Streifen so gering, daß sie nicht mit Sicherheit festgestellt werden können. Innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Methode wird man also wohl auch einen glatten Verlauf der Kurve der Dispersion der Doppelbrechung annehmen können. Daher wurde bei einer Messung an dem Didymglasprisma der Wert von s_1 für λ_{10}, das gerade zwischen den beiden Absorptionsstreifen liegt und deswegen nicht genau kompensiert werden konnte, aus den übrigen Werten interpoliert. So ergab sich:

Fig. 9.

Tabelle 15. Didymglas, $n_D = 1{,}528$, $r_{C-F} = 0{,}092$.

$\lambda\,(\mu\mu)$	s_1	$d\,(n_e - n_0)/\lambda$	$d\,(n_e - n_0)$	Δ
645	− 89	− 0,03827	− 24,60	0,9680
614,1	− 90	− 0,04076	− 25,03	0,9848
585,4	[− 91]	[− 0,04342]	[− 25,42]	1,0000
559,9	− 92	− 0,04616	− 25,84	1,017
536,5	− 93	− 0,04892	− 26,18	1,030
515,5	− 94	− 0,05171	− 26,65	1,049
496,1	− 98	− 0,05555	− 27,56	1,060

Zusammenfassung.

1. Es wird ein Verfahren beschrieben, das die Dispersion der künstlichen Doppelbrechung bequem und sicher zu messen und mit der natürlichen Dispersion des gleichen Stoffes zu vergleichen gestattet. Die genaue Justierung, die Fehlerquellen und ihr Einfluß auf das Messungsergebnis werden ausführlich besprochen.

2. Die Methode wird auf Gelatinelösungen angewandt. Die Havelocksche Theorie bestätigt sich an diesen Messungen nicht. Es scheint kein einfacher Zusammenhang zwischen der natürlichen Dispersion und der der Doppelbrechung desselben Stoffes in deformiertem Zustande zu bestehen.

3. Die Methode wird umgestaltet für Messungen an Stoffen mit Absorptionsstreifen im sichtbaren Spektrum; sie wird an Didymglas erprobt.

(Eingegangen 8. Januar 1923.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Hoch-Vakuum-Pumpen

aller Art

Vakua bis zu $^{1}/_{1000}$ mm Hg

Neuheit!

Quecksilber-Dampfstrahlpumpe

System Pfeiffer, D.R.P. angem.

1923. № 15.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 71.

1. *Elektromagnetische Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen;* von *Friedrich Kottler.*

In einer früheren Arbeit[1]) war die Kirchhoffsche Beugungstheorie als *exakte* Lösung eines *wohldefinierten* Problems, nämlich eines „Sprungwertproblems" erkannt worden. Dieses, und nicht ein Randwertproblem, wie bei Kirchhoff und seinen Nachfolgern, ist es, welches die exakte Fassung der Beugung am *schwarzen Schirm* leistet. Es handelt sich dabei, wie gezeigt wurde, um den *Sprung*, den die zu bestimmende Lichtfunktion an dem beleuchteten Teil der Oberfläche des schwarzen Schirms erleidet, indem dieser das auffallende Licht aus dem physikalischen Raum in einen supponierten nichtphysikalischen Raum ableitet. In die so interpretierte Kirchhoffsche Theorie ließen sich ganz zwanglos und unter dem analogen Gesichtspunkt auch die Ansätze einordnen, die Sommerfeld und Voigt für schwarze Schirme spezieller Gestalt (Halbebene) gegeben haben.

Alle diese Resultate bezogen sich jedoch nur auf eine *skalare* Lichtfunktion oder auf die bloße *Wellengleichung*. Es erübrigt daher noch ihre Erweiterung für einen Licht*vektor* oder für die Maxwellschen *Gleichungen*. Es erwächst damit die Aufgabe — und dies ist der Zweck der vorliegenden Arbeit — die neue Auffassung der Beugung am schwarzen Schirm als eines Sprungwertproblems auf die Lösungen der Maxwellschen Gleichungen zu übertragen. Damit wird zugleich die Meinung widerlegt, daß der schwarze Schirm mit den Maxwellschen Gleichungen unvereinbar wäre, was nur insofern wahr ist, als er durch kein Randwertproblem zu fassen ist.

Der erste Abschnitt der vorliegenden Arbeit bringt zunächst eine ganz allgemeine Lösung der Maxwellschen Glei-

1) Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen. Ann. d. Phys. 70. S. 405. 1923 (zitiert als A).

chungen, die für die Zwecke der Optik eine ausgezeichnete Rolle spielt und von der die meisten bekannten und bisher verwendeten Ansätze, insbesondere z. B. die Hertzsche Lösung, spezielle Fälle darstellen. Mit Hilfe dieses Ansatzes wird dann gezeigt, wie die formale Übertragung des Kirchhoffschen Integrals (welches ja nur eine Lösung der *Wellengleichung* darstellt, auf die *elektromagnetischen* Vektoren abzuändern sei, um ein wirkliches Lösungssystem der Maxwellschen Gleichungen zu ergeben. Die physikalische Begründung dieses so erhaltenen Lösungssystems erfolgt erst im dritten Abschnitt.

Der zweite Abschnitt beschäftigt sich mit den bisherigen Versuchen, die Kirchhoffsche Beugungstheorie auf elektromagnetische Verhältnisse zu erweitern. Hier ist ein Ansatz von Ignatowsky zu erwähnen, der aber auf der unrichtigen Kirchhoffschen Auffassung der Beugung eines Randwertproblems beruht und somit schon darum falsch ist. Überdies stellt dieser Ansatz in Wahrheit gar keine Lösung der Maxwellschen Gleichungen dar. Mit diesem Ansatze Ignatowskys identisch erweist sich auch eine von Tedone gegebene Fassung des Huygensschen Prinzips für das elektromagnetische Feld. Die einzige richtige Übertragung des Huygens-Kirchhoffschen Prinzips auf solche Felder ist, allerdings nur für den leeren Raum, von Sir Joseph Larmor angegeben worden. Sie beruht auf einer anschaulichen Betrachtung der fiktiven Belegung, welche nach Huygens auf einer geschlossenen Oberfläche die Wirkung äußerer Lichtpunkte auf das Innere ersetzen kann. Diese Belegung besteht in elektrischen bzw. magnetischen Oberflächenströmen, welche in der Fläche kreisen, wobei Anhäufungen von elektrischen bzw. magnetischen Ladungen zustande kommen dürfen. Solche Ströme sind bekanntlich bestimmt durch Diskontinuitäten (*Sprünge*) in den tangentiellen Komponenten des magnetischen bzw. elektrischen (Innen-) Feldes an der Oberfläche. Und nur diese tangentiellen Diskontinuitäten dürfen, wie Larmor hervorhebt, willkürlich vorgegeben werden, da die Diskontinuitäten in den normalen Feldkomponenten dadurch schon mitbestimmt sind.

Der dritte Abschnitt behandelt auf Grund dieser von Larmor für den leeren Raum angegebenen elektromagnetischen

Fassung des Kirchhoff-Huygensschen Prinzips die Aufstellung und Lösung des *elektromagnetischen Sprungwertproblems* für den schwarzen Schirm, d. h. die Übertragung der Kirchhoffschen Beugungstheorie auf die elektromagnetische Lichttheorie. Zu den Oberflächenströmen und Oberflächenladungen Larmors treten hier noch die von den Oberflächenströmen erzeugten Linienladungen, welche die ungeschlossene Sprungfläche, d. i. der beleuchtete Teil des schwarzen Schirmes in ihrer Berandungslinie aufweisen muß. Durch diese Linienladungen wird das elektromagnetische Sprungwertproblem gegenüber dem skalaren Sprungwertproblem der ersten Arbeit insofern kompliziert, als die zu bestimmenden Funktionen nicht nur die vorgegebenen Sprungwerte an der Sprungfläche, sondern überdies noch gewisse Unendlichkeiten in der Randlinie der Sprungfläche aufweisen müssen. Im weiteren wird kurz gezeigt, wie auch hier die Sommerfeld-Voigtschen Ansätze in die neue Auffassung einzuordnen seien. Schließlich wird für den Fall einer Kugelwelle, die ein Hertzscher Oszillator emittiert, auf Grund der in der ersten Arbeit gegebenen Umformung des Kirchhoffschen Flächenintegrals in ein Linienintegral auch beim elektromagnetischen Feld gezeigt, wie die gesamte Beugung aus der Randlinie des schwarzen Schirms entspringt.

Der vierte Abschnitt bringt die Anwendung auf den speziellen Fall der schwarzen Halbebene, in welchem das Feld nach Sommerfeld berechnet und mit dem Feld nach Kirchhoff (das natürlich für Schirme *beliebiger* Gestalt bestimmt ist) verglichen werden kann. Außer dem schon in der ersten Arbeit erwähnten bedeutend schärferen Abfall der Amplituden im Schatten bei Kirchhoff im Vergleich zu Sommerfeld weisen beide Felder fast die gleichen Verhältnisse auf. Es wird ferner die Poyntingsche Energieströmung untersucht; im Schatten geht sie, bei größerer Entfernung von der Kante, rein radial von dieser aus und besitzt keine azimutale Komponente, die die Kante umkreisen würde. Demgemäß ist auch die Energieströmung an der Oberfläche des schwarzen Schirms in diesen hineingerichtet, es tritt aus ihm (und zwar sowohl nach Kirchhoff als nach Sommerfeld) keine Strömung in den physikalischen Raum hinaus, wodurch ein Postulat der Schwärze des Schirms erfüllt ist.

I. Mathematische Einleitung.

1. Allgemeine Lösung der Maxwellschen Gleichungen.

Die Maxwellschen Gleichungen für das Vakuum lauten:

$$\text{(I)}\quad \begin{cases} \operatorname{rot}\mathfrak{H} - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} = 0, \\ \operatorname{div}\mathfrak{E} = 0. \end{cases} \qquad \text{(II)}\quad \begin{cases} \operatorname{rot}\mathfrak{E} + \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} = 0, \\ \operatorname{div}\mathfrak{H} = 0. \end{cases}$$

Hieraus leitet man ab:

$$\left(\Delta - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\mathfrak{H} = \left(\Delta - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\mathfrak{E} = 0,$$

d. h. jede der 6 Feldkomponenten ist eine Lösung der Wellengleichung.

Nimmt man umgekehrt irgendwelche 6 Lösungen der Wellengleichung beliebig an, so bilden sie im allgemeinen kein System von Lösungen der Maxwellschen Gleichungen, können also nicht mit den Komponenten des elektromagnetischen Feldes identifiziert werden, da diese nicht voneinander unabhängig sind.

Wir stellen nunmehr die Aufgabe: „Es soll aus irgendwelchen beliebig vorgegebenen Lösungen der Wellengleichung ein Lösungssystem der Maxwellschen Gleichungen abgeleitet werden.“ Auf diese Aufgabe wird man bei den Problemen der Optik hingeführt, da wir die Wellengleichung als eine einzige partielle Differentialgleichung mit 1 Unbekannten mathematisch und physikalisch besser beherrschen als das System der 8 partiellen Maxwellschen Differentialgleichungen mit 6 Unbekannten.

Der Weg zur Lösung dieser Aufgabe ist in einem speziellen Fall von Hertz bei seinem berühmten Oszillator (dem einfachsten Modell einer Lichtquelle) vorgezeichnet worden. Abraham hat den Hertzschen „Skalar“ zu einem „Hertzschen Vektor“ verallgemeinert. Wir werden im nachfolgenden sehen, daß auch Abrahams Hertzscher Vektor nur ein spezieller Fall der allgemeinen Lösung dieser Aufgabe ist. Wir werden nämlich zu einem Vektoren*paar* geführt werden, analog dem des elektromagnetischen Feldes, wovon der eine („elektrische“) Vektor mit dem Hertzschen Vektor, der andere („magnetische“) Vektor mit einem schon von Fitzgerald

für das magnetische Analogon des Hertzschen Oszillators verwendeten Vektor[1]) identisch sind.

Für das Folgende empfiehlt sich der Übergang zu Minkowskis vierdimensionaler Schreibweise der Maxwellschen Gleichungen, weil hierdurch der mathematische Prozeß sich übersichtlicher und symmetrischer gestaltet. (Mit der speziellen Relativitätstheorie hat dies nur insofern zu tun, als auch diese Theorie eine Folge der *Wellengleichung* ist.) Wir setzen also:

$$x_1 = x\,, \quad x_2 = y\,, \quad x_3 = z\,, \quad x_4 = ct\sqrt{-1}\,,$$

$$F_{23} = -F_{32} = \mathfrak{H}_x\,, \quad F_{31} = -F_{13} = \mathfrak{H}_y\,, \quad F_{12} = -F_{21} = \mathfrak{H}_z\,,$$

$$F_{14} = -F_{41} = -\mathfrak{E}_x\sqrt{-1}\,, \quad F_{24} = -F_{42} = -\mathfrak{E}_y\sqrt{-1}\,,$$

$$F_{34} = -F_{43} = -\mathfrak{E}_z\sqrt{-1}\,.$$

Damit wird aus (I), (II):

$$\text{(I')} \qquad \sum_{k=1}^{4} \frac{\partial F_{ik}}{\partial x_k} = 0 \qquad i = 1,2,3,4\,,$$

$$\text{(II')} \qquad \frac{\partial F_{kl}}{\partial x_i} + \frac{\partial F_{li}}{\partial x_k} + \frac{\partial F_{ik}}{\partial x_l} = 0\,,$$

über alle Kombinationen $(i\,k\,l)$ zu je 3 der 4 Indizes $1, 2, 3, 4$. Hieraus folgt wieder

$$\sum_{i=1}^{4} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} F_{kl} = \Box\, F_{kl} = 0$$

für alle Kombinationen $(k\,l)$ zu je 2 der 4 Indizes $1, 2, 3, 4$.

Man integriert nun wie bekannt das System (II') durch den Ansatz:

$$\text{(1)} \qquad F_{kl} = \frac{\partial A_l}{\partial x_k} - \frac{\partial A_k}{\partial x_l}\,, \qquad (k\,l)$$

wo $A_1\,A_2\,A_3\,A_4$ den Vierervektor der Potentiale bedeuten: ($A_1\,A_2\,A_3$ Vektorpotential, A_4 skalares Potential mal $\sqrt{-1}$). Wegen (I') erhält man dann, wenn die Nebenbedingung

$$\text{(1a)} \qquad \sum_{i=1}^{4} \frac{\partial A_i}{\partial x_i} = 0$$

postuliert wird, die 4 Wellengleichungen

$$\text{(2)} \qquad \Box\, A_i = 0 \qquad i = 1,\ 2,\ 3,\ 4.$$

---

1) Vgl. H. Bateman, Electrical and optical wave motion etc. Cambridge University Press 1915, § 4.

Somit hätte man die Integration der Maxwellschen Gleichungen auf die 4 Lösungen $A_1 A_2 A_3 A_4$ der Wellengleichung zurückgeführt, die jedoch *nicht* beliebig sind, sondern durch die Bedingung (1a) miteinander zusammenhängen.

Daher ist mit der Einführung der 4 Potentiale das gestellte Problem der Zurückführung der Maxwellschen Gleichungen auf voneinander unabhängige Lösungen der Wellengleichung keineswegs gelöst. Folgendermaßen gelingt es gleichwohl, die Potentiale für den Aufbau der eigentlichen Lösung zu verwerten:

Die Nebenbedingung (1a) wird identisch erfüllt durch folgenden Ansatz:

$$A_i = \sum_{k=1}^{4} \frac{\partial B_{ik}}{\partial x_k} \qquad i = 1, 2, 3, 4, \tag{3}$$

wo $B_{ik} = -B_{ki}$ die Komponenten eines Sechservektors bedeuten. Wir werden diesen Sechservektor den Hertzschen *Sechservektor* nennen und werden vorschreiben, daß seine Komponenten sämtlich Lösungen der Wellengleichung sein sollen:

$$\Box B_{ik} = 0 \qquad \text{für alle Kombinationen } (i\,k). \tag{4}$$

Dadurch ist (2) befriedigt und somit der Ansatz (3) für die Integration der Maxwellschen Gleichungen brauchbar. Die Felder F drücken sich durch die B wie folgt aus:

$$F_{ik} = \frac{\partial}{\partial x_i} \sum_{p=1}^{4} \frac{\partial}{\partial x_p} B_{kp} - \frac{\partial}{\partial x_k} \sum_{p=1}^{4} \frac{\partial}{\partial x_p} B_{ip} \quad \text{für alle } (ik). \tag{5}$$

Hierdurch ist die Integration der Maxwellschen Gleichungen auf die sechs beliebigen voneinander unabhängigen Lösungen B der Wellengleichung zurückgeführt.

Wir bemerken hierzu noch: Ebenso wie bei den Potentialen A_i die Hinzufügung eines Vierervektors $\partial/\partial x_i \cdot \Phi$ (wo Φ ein Skalar, der der Wellengleichung genügt) willkürlich ist, da sich hierdurch der Ausdruck (1) der Felder nicht ändert, ist bei dem Hertzschen Sechservektor die Hinzufügung eines Sechservektors C möglich, wo:

$$C_{12} = \frac{\partial}{\partial x_3} D_4 - \frac{\partial}{\partial x_4} D_3, \qquad C_{13} = \frac{\partial}{\partial x_4} D_2 - \frac{\partial}{\partial x_2} D_4,$$

$$C_{14} = \frac{\partial}{\partial x_2} D_3 - \frac{\partial}{\partial x_3} D_2 \text{ usw.},$$

und D ein beliebiger Vierervektor ist, der der Wellengleichung

genügt, ohne daß hierdurch am Ausdruck (3) der Potentiale und daher am Ausdruck (1) der Felder sich etwas ändert.

Wir kehren nunmehr wieder zur reellen dreidimensionalen Schreibweise zurück, indem wir setzen:

$$(6)\quad \begin{cases} B_{23} = \mathfrak{M}_x, & B_{31} = \mathfrak{M}_y, & B_{12} = \mathfrak{M}_z; \\ B_{14} = \mathfrak{N}_x\sqrt{-1}, & B_{24} = \mathfrak{N}_y\sqrt{-1}, & B_{34} = \mathfrak{N}_z\sqrt{-1}. \end{cases}$$

Die Vektoren $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{N}$ stellen das eingangs erwähnte Vektorenpaar dar, und zwar ist $\mathfrak{N}$ der Hertzsche (elektrische) Vektor Abrahams, $\mathfrak{M}$ der Fitzgeraldsche magnetische Vektor. Somit drücken sich die Felder gemäß (5) aus durch:

$$(7)\quad \begin{cases} \mathfrak{H} = \operatorname{rot}^2 \mathfrak{M} + \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}(\operatorname{rot}\mathfrak{N}), \\ \mathfrak{E} = \operatorname{rot}^2 \mathfrak{N} - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}(\operatorname{rot}\mathfrak{M}). \end{cases}$$

Hierbei ist (für $\mathfrak{E}$) Gebrauch gemacht von der Umformung

$$\operatorname{grad}\operatorname{div}\mathfrak{N} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{N}}{\partial t^2} = \operatorname{rot}^2 \mathfrak{N},$$

und es erfüllen $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{N}$ die Wellengleichung:

$$(8)\qquad \left(\Delta - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\mathfrak{M} = \left(\Delta - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\mathfrak{N} = 0.$$

Daß $\mathfrak{N}$ wirklich der Hertzsche Vektor ist, erkennt man durch Vergleich der Formeln (7) (mit $\mathfrak{M} = 0$) mit denen Abrahams.[1]) Wir erinnern daran, daß insbesondere

$$\mathfrak{N} = \frac{\mathfrak{n} f\left(t - \frac{r_{LP}}{c}\right)}{4\pi r_{LP}}$$

einen elektrischen Dipol im Punkte L charakterisiert, dessen Achse parallel $\mathfrak{n}$, dessen Moment gleich $|\mathfrak{n}|$ ist, wobei

$$r_{LP} = \sqrt{(x_L - x_P)^2 + (y_L - y_P)^2 + (z_L - z_P)^2}$$

den Abstand des Aufpunktes P vom „Lichtpunkt" L bedeutet. Der Dipol in L oszilliert hierbei nach dem Gesetz $f(t)$ mit der Zeit. Ganz analog bedeutet

1) M. Abraham, Theorie der Elektrizität, II. Band, 4. Anflage, Formeln (48c), (48d).

$$\mathfrak{M} = \frac{\mathfrak{m} f\left(t - \frac{r_{LP}}{c}\right)}{4\pi r_{LP}}$$

einen magnetischen Dipol im Punkte L, dessen Achse und Moment durch $\mathfrak{m}$ gegeben sind und der ebenfalls gemäß $f(t)$ zeitlich oszilliert.

2. Eine Umformung des Integranden im Greenschen Integral.

Wir betrachten das Greensche Integral, welches der Kirchhoffschen Beugungstheorie zugrunde liegt,

$$(9) \qquad \int df_Q \left[\mathfrak{A}_x(Q) \frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{e^{-ikr_{PQ}}}{r_{PQ}}\right) - \frac{e^{-ikr_{PQ}}}{r_{PQ}} \frac{\partial}{\partial n} \mathfrak{A}_x(Q)\right],$$

erstreckt über die Punkte Q einer berandeten Fläche f (Normale n), wobei $\mathfrak{A}_x$ die x-Komponente eines Vektors $\mathfrak{A}$ sein soll, dessen 3 Komponenten jede der Schwingungsgleichung

$$(\Delta + k^2)\,\mathfrak{A} = 0$$

genügen sollen; r_{PQ} ist der Abstand des Flächenpunktes Q vom Aufpunkt P. Den Integranden in (9) wollen wir einer Umformung unterwerfen, die darauf abzielt, ein Linienintegral über die Berandung der Fläche von ihm abzuspalten.

Wir erinnern zunächst an die Bedeutung des symbolischen Vektors ∇ als Abkürzung für den Operator grad. Bekanntlich gilt:

$$\operatorname{rot} \mathfrak{A} = [\nabla\, \mathfrak{A}], \qquad \operatorname{div} \mathfrak{A} = (\nabla\, \mathfrak{A}).$$

Mit Benutzung von ∇ schreiben wir, indem wir der Normale n einen Einheitsvektor $\mathfrak{n}$ zuordnen:

$$\mathfrak{A}_x \frac{\partial w_P}{\partial n} - w_P \frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial n} = \mathfrak{A}_x (\mathfrak{n} \nabla w_P) - w_P (\mathfrak{n} \nabla \mathfrak{A}_x),$$

wo

$$w_P = \frac{e^{-ikr_{PQ}}}{r_{PQ}}$$

gesetzt ist. Der Operator ∇ bezieht sich hier auf Q. Fügen wir die zwei analogen Gleichungen mit $\mathfrak{A}_y, \mathfrak{A}_z$ hinzu, so bekommen wir:

$$\mathfrak{A} \frac{\partial w_P}{\partial n} - w_P \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial n} = \mathfrak{A} (\mathfrak{n} \nabla w_P) - w_P (\mathfrak{n} \nabla) \mathfrak{A}.$$

Unser weiterer Vorgang besteht in einer Umformung von $w_P(\mathfrak{n}\nabla)\,\mathfrak{A}$. Hierzu beachten wir die Relationen:

$$[[\mathfrak{n}\nabla]\mathfrak{A}] = \nabla(\tilde{\mathfrak{n}}\mathfrak{A}) - \mathfrak{n}(\nabla\mathfrak{A}),$$
$$[\mathfrak{n}[\nabla\mathfrak{A}]] = \nabla(\tilde{\mathfrak{n}}\mathfrak{A}) - (\mathfrak{n}\nabla)\mathfrak{A}.$$

Hierin bedeutet das Zeichen $\sim$ über $\mathfrak{n}$, daß der Operator ∇ an $\mathfrak{n}$ nicht angreift. Subtraktion ergibt:

$$[[\mathfrak{n}\nabla]\mathfrak{A}] - [\mathfrak{n}[\nabla\mathfrak{A}]] = (\mathfrak{n}\nabla)\mathfrak{A} - \mathfrak{n}(\nabla\mathfrak{A}).$$

Multiplikation mit w_P liefert hieraus:

$$[[\mathfrak{n}\nabla]\mathfrak{A}\,w_P] + [\mathfrak{A}[\mathfrak{n}\nabla w_P]] - w_P[\mathfrak{n}[\nabla\mathfrak{A}]] + w_P\mathfrak{n}(\nabla\mathfrak{A}) = w_P(\mathfrak{n}\nabla)\mathfrak{A}.$$

Dies ist die angestrebte Umformung von $w_P(\mathfrak{n}\nabla\mathfrak{A})$. Dies ergibt:

$$(10)\quad \begin{cases} \mathfrak{A}(\mathfrak{n}\nabla w_P) - w_P(\mathfrak{n}\nabla)\mathfrak{A} = -[[\mathfrak{n}\nabla]\mathfrak{A}\,w_P] + w_P[\mathfrak{n}[\nabla\mathfrak{A}]] \\ \qquad - w_P\mathfrak{n}(\nabla\mathfrak{A}) + [[\mathfrak{n}\mathfrak{A}]\nabla w_P] + (\mathfrak{n}\mathfrak{A})\nabla w_P. \end{cases}$$

Dies ist die gewünschte Umformung des Integranden in (9), die uns gestatten wird, ein Linienintegral aus (9) abzuspalten.

Man betrachte hierzu die x-Komponente des Integrals

$$\int df\,[[\mathfrak{n}\nabla]\mathfrak{A}\,w_P],$$

man erhält sie durch Multiplikation mit dem (konstanten) Einheitsvektor $\mathfrak{i}$ der x-Richtung. Man hat

$$\Big(\mathfrak{i}, \int df\,[[\mathfrak{n}\nabla]\mathfrak{A}\,w_P]\Big) = \int df\,(\mathfrak{i}\,[[\mathfrak{n}\nabla]\mathfrak{A}\,w_P]) = \int df\,([\mathfrak{n}\nabla]\,[\mathfrak{A}\,w_P, \mathfrak{i}])$$
$$= \int df\,(\mathfrak{n}\,[\nabla\,[\mathfrak{A}\,w_P, \mathfrak{i}]]) = \text{(nach dem Stokesschen Satz)}$$
$$= \oint (d\mathfrak{s}\,[\mathfrak{A}\,w_P, \mathfrak{i}]) = \Big(\mathfrak{i}, \oint [d\mathfrak{s}\,\mathfrak{A}]\,w_P\Big),$$

wo $d\mathfrak{s}$ das gerichtete Randelement von f ist. Somit

$$(11)\qquad \int df\,[[\mathfrak{n}\nabla]\mathfrak{A}\,w_P] = \oint [d\mathfrak{s}\,\mathfrak{A}]\,w_P.$$

Wir erhalten somit aus (10) und (11) als Umformung des Greenschen Integrals (9):

$$(12)\quad \begin{cases} \int df\{\mathfrak{A}(\mathfrak{n}\nabla w_P) - w_P(\mathfrak{n}\nabla)\mathfrak{A}\} = -\oint [d\mathfrak{s}\,\mathfrak{A}]\,w_P \\ \qquad\qquad + \int df\, w_P\{[\mathfrak{n}[\nabla\mathfrak{A}]] - \mathfrak{n}(\nabla\mathfrak{A})\} \\ \qquad\qquad + \left[\nabla_P \int df\, w_P\,[\mathfrak{n}\mathfrak{A}]\right] - \nabla_P \int df\, w_P(\mathfrak{n}\mathfrak{A}), \end{cases}$$

wo von der Vertauschbarkeit von P und Q in w_P, also von $\nabla = -\nabla_P$ Gebrauch gemacht ist.

3. Anwendung auf die elektromagnetischen Feldvektoren.

Das Greensche Integral (9) repräsentiert bekanntlich eine Lösung der Schwingungsgleichung.

Wir denken uns nun, ein elektromagnetisches Feld $\mathfrak{E}^0\,\mathfrak{H}^0$ vorgegeben; seine Komponenten sind sämtlich Lösungen der Wellengleichung und genügen überdies den Maxwellschen Gleichungen:

$$\begin{aligned} &\operatorname{rot}\mathfrak{H}^0 = ik\,\mathfrak{E}^0, && \operatorname{rot}\mathfrak{E}^0 = -ik\,\mathfrak{H}^0, \\ &\operatorname{div}\mathfrak{E}^0 = 0, && \operatorname{div}\mathfrak{H}^0 = 0, \end{aligned}$$

wobei vorausgesetzt ist, daß $\mathfrak{E}^0\,\mathfrak{H}^0$ von der Zeit wie e^{ikct} abhängen.

Wir setzen nun in (12) für $\mathfrak{A}$ einmal $\mathfrak{E}^0$ und erhalten:

$$(12\,\mathrm{b})\quad \begin{cases} \int df\left\{\mathfrak{E}^0\frac{\partial w_P}{\partial n} - w_P\frac{\partial}{\partial n}\mathfrak{E}^0\right\} = -\oint [d\mathfrak{s}\,\mathfrak{E}^0]\,w_P \\ \qquad\qquad + \int df\, w_P[\mathfrak{n}\operatorname{rot}\mathfrak{E}^0] + \operatorname{rot}_P \int df\,[\mathfrak{n}\mathfrak{E}^0]\,w_P \\ \qquad\qquad - \operatorname{grad}_P \int df(\mathfrak{n}\mathfrak{E}^0)\,w_P, \end{cases}$$

da $\operatorname{div}\mathfrak{E}^0 = 0$. Wir haben aus den Maxwellschen Gleichungen

$$(12\,\mathrm{a})\quad \begin{cases} ik\int df(\mathfrak{n}\mathfrak{E}^0)\,w_P = \int df(\mathfrak{n}\operatorname{rot}\mathfrak{H}^0)\,w_P \\ = \int df\, w_P(\mathfrak{n}[\nabla\mathfrak{H}^0]) = \int df(\mathfrak{n}[\nabla\mathfrak{H}^0 w_P]) + \int df(\mathfrak{n}[\mathfrak{H}^0\nabla w_P]) \\ = \oint (d\mathfrak{s}\,\mathfrak{H}^0)\,w_P - \left(\nabla_P \int df\, w_P[\mathfrak{n}\mathfrak{H}^0]\right). \end{cases}$$

Dies oben eingesetzt, ergibt nach einiger Umformung:

$$(13)\quad \left\{\begin{aligned} &\int df\left\{\mathfrak{E}^0\frac{\partial w_P}{\partial n} - w_P\frac{\partial}{\partial n}\mathfrak{E}^0\right\} = -\oint[d\mathfrak{s}\,\mathfrak{E}^0]\,w_P \\ &\quad - \operatorname{grad}_P\int c\,dt\oint\frac{(d\mathfrak{s}\,\mathfrak{H}^0)}{r_P} + \operatorname{rot}_P\int c\,dt\int\frac{df}{r_P}[\mathfrak{n}\,\mathfrak{H}^0] \\ &\quad + \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\operatorname{rot}_P\int c\,dt\int\frac{df}{r_P}[\mathfrak{n}\,\mathfrak{E}^0], \end{aligned}\right.$$

Denn

$$\frac{1}{ik}e^{-ikr_P}F(e^{ikct}) = \int c\,dt\,F,$$

wo als untere Grenze ein Zeitpunkt zu wählen ist, zu welchem die Funktion F, die von der Zeit wie e^{ikct} abhängt, verschwindet. r_P steht in (13) kurz für r_{PQ}, w_P bedeutet wieder

$$\frac{e^{-ikr_{PQ}}}{r_{PQ}}.$$

Ebenso folgt aus (12), wenn $\mathfrak{H}^0$ für $\mathfrak{A}$ eingesetzt wird:

$$(14)\quad \left\{\begin{aligned} &\int df\left\{\mathfrak{H}^0\frac{\partial}{\partial n}w_P - w_P\frac{\partial}{\partial n}\mathfrak{H}^0\right\} = -\oint[d\mathfrak{s}\,\mathfrak{H}^0]\,w_P \\ &\quad + \operatorname{grad}_P\int c\,dt\oint\frac{(d\mathfrak{s}\,\mathfrak{E}^0)}{r_P} - \operatorname{rot}_P\int c\,dt\int\frac{df}{r_P}[\mathfrak{n}\,\mathfrak{E}^0] \\ &\quad + \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\operatorname{rot}_P\int c\,dt\int\frac{df}{r_P}[\mathfrak{n}\,\mathfrak{H}^0]. \end{aligned}\right.$$

4. Ableitung einer Lösung der Maxwellschen Gleichungen aus dem Vorstehenden.

Die 6 Ausdrücke (13) bzw. (14) sollen mit

$$4\pi\,\mathfrak{e}^{(1)} \quad \text{bzw.} \quad 4\pi\,\mathfrak{h}^{(1)}$$

bezeichnet werden. Sie sind Lösungen der Schwingungsgleichung, aber keine Lösungen der Maxwellschen Gleichungen, wie man folgendermaßen sieht:

Wir schreiben

$$(15)\quad \left\{\begin{aligned} 4\pi\,\mathfrak{e} &= 4\pi\left\{\operatorname{rot}^2\mathfrak{N} - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\operatorname{rot}\mathfrak{M}\right\}, \\ 4\pi\,\mathfrak{h} &= 4\pi\left\{\operatorname{rot}^2\mathfrak{M} + \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\operatorname{rot}\mathfrak{N}\right\} \end{aligned}\right.$$

mit

$$(15a)\qquad \left\{\begin{aligned} \mathfrak{N} &= +\frac{1}{4\pi}\int^{t-r_P/c} c\,dt \int \frac{df}{r_P}\,[\mathfrak{n}\,\mathfrak{H}^0], \\ \mathfrak{M} &= -\frac{1}{4\pi}\int^{t-r_P/c} c\,dt \int \frac{df}{r_P}\,[\mathfrak{n}\,\mathfrak{E}^0]. \end{aligned}\right\}$$

Mithin ist $\mathfrak{e}, \mathfrak{h}$ nach (7) *ein Lösungssystem der Maxwellschen Gleichungen*, da $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$ ersichtlicherweise in den Koordinaten von P Lösungen der Wellengleichung sind.

Wir schreiben weiter

$$(16)\qquad \left\{\begin{aligned} 4\pi\,\mathfrak{e}^{(2)} &= -\oint [d\mathfrak{s}\,\mathfrak{E}^0]\,w_P - \operatorname{grad}_P \int^{t-r_P/c} c\,dt \oint \frac{(d\mathfrak{s}\,\mathfrak{H}^0)}{r_P}, \\ 4\pi\,\mathfrak{h}^{(2)} &= -\oint [d\mathfrak{s}\,\mathfrak{H}^0]\,w_P + \operatorname{grad}_P \int^{t-r_P/c} c\,dt \oint \frac{(d\mathfrak{s}\,\mathfrak{E}^0)}{r_P}. \end{aligned}\right.$$

$\mathfrak{e}^{(2)}$, $\mathfrak{h}^{(2)}$ sind wohl Lösungen der Wellengleichung, jedoch keine Lösungen der Maxwellschen Gleichungen (im Vakuum). Man bestätigt nämlich leicht, daß z. B.

$$\operatorname{rot} \mathfrak{e}^{(2)} + i\,k\,\mathfrak{h}^{(2)} \neq 0.$$

Infolgedessen bilden auch $\mathfrak{e}^{(1)}\,\mathfrak{h}^{(1)}$, da

$$(17)\qquad \left\{\begin{aligned} \mathfrak{e}^{(1)} &= \mathfrak{e} + \mathfrak{e}^{(2)} \\ \mathfrak{h}^{(1)} &= \mathfrak{h} + \mathfrak{h}^{(2)} \end{aligned}\right.$$

ist, *kein* Lösungssystem der Maxwellschen Gleichungen. Man muß daher in $\mathfrak{e}^{(1)}$ bzw. $\mathfrak{h}^{(1)}$ die Linienintegrale $\mathfrak{e}^{(2)}$ bzw. $\mathfrak{h}^{(2)}$ weglassen, um auf ein Lösungssystem $\mathfrak{e}, \mathfrak{h}$ der Maxwellschen Gleichungen zu gelangen.

II. Die bisherigen Ansätze zur Übertragung des Kirchhoff-Huygensschen Prinzips auf das elektromagnetische Feld.

5. Die Ansätze von Ignatowsky und Tedone.

Wir behandeln im nachfolgenden die bisherigen Versuche, die (unrichtige) Kirchhoffsche Auffassung der von ihm selbst gegebenen Formulierung des Huygensschen Prinzips, welche für eine Lösung der Wellengleichung bestimmt war, auf ein elektromagnetisches Feld, also auf die Maxwellschen Gleichungen, zu übertragen.

Da ist zunächst ein Versuch von Ignatowsky[1]) zu erwähnen. Wir geben zuerst seine Formel und dann seine der Kirchhoffschen Interpretation nachgebildete Auffassung des Beugungsproblems für den schwarzen Schirm als eines Randproblems. Ignatowsky gibt als Huygenssches Prinzip und zwar als Ausdruck des Feldes im *Innern* einer *geschlossenen* Fläche f mittels eines über diese Fläche erstreckten Oberflächenintegrals, wenn als Medium Äther auftritt:

$$4\pi\mathfrak{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\int\frac{df}{r}[\nabla r[\mathfrak{n}\mathfrak{E}]]_{t-r/c} - \int df\,(\mathfrak{E}\mathfrak{n})_{t-r/c}\nabla\frac{1}{r}$$
$$+\int df\left[\nabla\frac{1}{r}[\mathfrak{n}\mathfrak{E}]\right]_{t-r/c} + \int\frac{df}{r}\nabla r\left(\mathfrak{n}\frac{1}{c}\frac{\partial\mathfrak{E}}{\partial t}\right)_{t-r/c}$$
$$-\int\frac{df}{r}[\mathfrak{n}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{E}]_{t-r/c}.$$

Hierin ist $\mathfrak{n}$ die *äußere* Normale der Fläche, r der Abstand des Flächenelements df vom Aufpunkte P. Analog für $\mathfrak{H}$.

Indem wir zur größeren Einfachheit annehmen, daß $\mathfrak{E}, \mathfrak{H}$ periodische Funktionen der Zeit wie e^{ikct} sind und bei r wieder den Index P anfügen, erhalten wir nach einiger Umformung:

$$(18)\quad \begin{cases} 4\pi\mathfrak{E} = -\,\mathrm{rot}_P\int df[\mathfrak{n}\mathfrak{E}]\dfrac{e^{-ikr_P}}{r_P} + \mathrm{grad}_P\int df(\mathfrak{n}\mathfrak{E})\dfrac{e^{-ikr_P}}{r_P} \\ \qquad -\int df[\mathfrak{n}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{E}]\dfrac{e^{-ikr_P}}{r_P}. \end{cases}$$

Vergleich mit (12) ergibt wegen $\mathrm{div}\,\mathfrak{E} = 0$:

$$(18a)\quad \begin{cases} 4\pi\mathfrak{E} = -\int df\left\{\mathfrak{E}\dfrac{\partial}{\partial n}\dfrac{e^{-ikr_P}}{r_P} - \dfrac{e^{-ikr_P}}{r_P}\dfrac{\partial}{\partial n}\mathfrak{E}\right\} \\ \qquad -\oint[ds\,\mathfrak{E}]\dfrac{e^{-ikr_P}}{r_P}, \end{cases}$$

wo das Linienintegral wegfällt, weil f als geschlossene Fläche angenommen ist.

Die Anwendung, die Ignatowsky von seiner Formel auf das Beugungsproblem macht, ist nun die folgende: Am

1) W. v. Ignatowsky, Diffraktion und Reflexion, abgeleitet aus den Maxwellschen Gleichungen. Ann. d. Phys. 23. 1907, insbesondere § 1, Formel (1), auch Ann. d. Phys. 25. 1908.

schwarzen Schirm werden bei Kirchhoff lichtseitig die ungestörten Werte des Feldes, schattenseitig die Werte Null als Randwerte eingesetzt. Ignatowsky setzt lichtseitig beliebig vorgeschriebene Randwerte ein und betrachtet Schirme aus beliebigem nichtschwarzen Material, während er schattenseitig die Nullwerte für $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ beibehält. Diese Erweiterung des Kirchhoffschen Ansatzes auf nichtschwarze Schirme ist sicherlich unzulässig; die Kirchhoffsche *Beugungstheorie gilt sicherlich nur für schwarze Schirme.* Infolgedessen haben wir lichtseitig nur die ungestörten Werte $\mathfrak{E}^0\,\mathfrak{H}^0$ anzunehmen an Stelle der Ignatowskyschen Randwerte $\mathfrak{E}\,\mathfrak{H}$. Überdies aber ist die von Ignatowsky gegebene Formulierung des Huygensschen Prinzips auch bei Beschränkung auf schwarze Schirme unrichtig, wie man aus der Darstellung (18a) erkennt. Denken wir uns nämlich mit Kirchhoff den schwarzen Schirm als geschlossene Oberfläche, deren Lichtwirkung nach außen vermöge des Huygensschen Prinzips berechnet werden soll, so haben wir zunächst in (18a) das Vorzeichen der Normale umzukehren, da die *äußere* Normale aus dem betrachteten Gebiet des Aufpunkts hinaus, somit ins *Innere* des schwarzen Schirms weist. Indem wir nun die Schirmoberfläche f in eine beleuchtete f_1 und eine beschattete f_2 zerlegen, haben wir im Sinne Kirchhoffs auf der ersteren die Randwerte $\mathfrak{E}^0\,\mathfrak{H}^0$, auf der letzteren die Randwerte Null. Hierdurch ist eine Unstetigkeit der Randwerte gesetzt, wodurch der Greensche Satz und somit die Herleitung der Formel (18a) hinfällig würde. Sehen wir davon ab, so verbleibt gemäß (18a) für die Lichtwirkung des schwarzen Schirms in P gemäß dem Ansatze Ignatowskys:

$$(18b)\quad \begin{cases} 4\pi\,\mathfrak{E}_P = +\int df_1 \left(\mathfrak{E}^0 \dfrac{\partial}{\partial n}\dfrac{e^{-ikr_P}}{r_P} - \dfrac{e^{-ikr_P}}{r_P}\dfrac{\partial\,\mathfrak{E}^0}{\partial n}\right) \\ \qquad\qquad + \oint [d\mathfrak{s}\,\mathfrak{E}^0]\dfrac{e^{-ikr_P}}{r_P}, \end{cases}$$

wo diesmal das Linienintegral *nicht* wegfällt, da f_1 keine geschlossene Fläche ist. Man erkennt hieraus, daß der Ignatowskysche Ansatz (18) *nichts anderes ist als eine Umformung der alten Kirchhoffschen Formel*

$$4\pi\,u_P = \int df_1 \left(u^0 \frac{\partial}{\partial n}\frac{e^{-ikr_P}}{r_P} - \frac{e^{-ikr_P}}{r_P}\frac{\partial\,u^0}{\partial n}\right)$$

für eine beliebige Lösung u der Wellengleichung, jedoch bis auf das Linienintegral in (18b), welches wohl in (18a) (Huygenssches Prinzip für eine *geschlossene* Fläche), nicht aber in (18b) (Kirchhoffsche Formel für den schwarzen Schirm, ungeschlossene beleuchtete Fläche) wegfällt.

Der Nutzen dieser Umformung (18b) der simplen Kirchhoffschen Formel, welche einfach

$$(18c)\qquad 4\pi\,\mathfrak{E}_P = \int df_1 \left(\mathfrak{E}^0 \frac{\partial}{\partial n}\,\frac{e^{-ikr_P}}{r_P} - \frac{e^{-ikr_P}}{r_P}\,\frac{\partial}{\partial n}\,\mathfrak{E}^0\right)$$

ergeben würde, ist nicht einzusehen. Denn (18b) ist ebensowenig wie (18c) eine Lösung der Maxwellschen Gleichungen. Denn wir entnehmen leicht aus (13), (14) und (15) bis (17), daß Ignatowskys $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$ sich darstellt als

$$\mathfrak{E}_{\text{Ignat.}} = \mathfrak{e} + \mathfrak{e}^{(3)},$$
$$\mathfrak{H}_{\text{Ignat.}} = \mathfrak{h} + \mathfrak{h}^{(3)},$$

wo

$$4\pi\,\mathfrak{e}^{(3)} = -\operatorname{grad}_P \int^{t-r_P/c} c\,dt \int \frac{(d\mathfrak{s}\,\mathfrak{H}^0)}{r_P},$$
$$4\pi\,\mathfrak{h}^{(3)} = +\operatorname{grad}_P \int^{t-r_P/c} c\,dt \int \frac{(d\mathfrak{s}\,\mathfrak{E}^0)}{r_P},$$

welches ebensowenig wie $\mathfrak{e}^{(2)}\,\mathfrak{h}^{(2)}$ in (16) [entsprechend dem Ansatz (18c), d. h. $\mathfrak{E} = \mathfrak{e}^{(1)}$, $\mathfrak{H} = \mathfrak{h}^{(1)}$, vgl. (17)] ein Lösungssystem der Maxwellschen Gleichungen darstellt, da z. B.

$$\operatorname{rot}\mathfrak{e}^{(3)} + ik\,\mathfrak{h}^{(3)} \neq 0.$$

Hätten wir es freilich mit dem ursprünglichen Huygensschen Prinzip (18a) zu tun, so würden die Linienintegrale $\mathfrak{e}^{(3)}$, $\mathfrak{h}^{(3)}$ über die *geschlossene* Fläche wegfallen, und die Umformung Ignatowskys ergäbe tatsächlich ein Lösungssystem der Maxwellschen Gleichungen. Bei dem Kirchhoffschen Beugungsproblem (*ungeschlossene* Fläche) aber fallen sie nicht weg, wofür wir später ein numerisches Beispiel sehen werden [vgl. Nr. 9, Formel (25)].

Demgemäß leiden die Ansätze Ignatowskys an folgenden Fehlern: Sie gehen über die bloß für schwarze Schirme gültigen Kirchhoffschen Ansätze in unzulässiger Weise hinaus; bei Beschränkung auf schwarze Schirme unterliegen

sie natürlich den gleichen Bedenken wie die Kirchhoffschen für eine skalare Lösung der Wellengleichung, von denen sie überdies bloß eine kaum vorteilhafte Umformung [vgl. (18c) und (18b)] darstellen. Sie befriedigen endlich keineswegs die Maxwellschen Gleichungen.

Ganz die gleiche Formel wie (18) hat auch später O. Tedone[1]) gegeben. Seine Formel (5) a. a. O. spezialisiert für Äther ($\varepsilon = \mu = 1$) lautet:

$$4\pi \mathfrak{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\int \frac{df}{r}\,[\mathfrak{n}\mathfrak{H}]_{t-r/c} + \operatorname{rot}\int \frac{df}{r}\,[\mathfrak{n}\mathfrak{E}]_{t-r/c} - \operatorname{grad}\operatorname{div}\int \frac{dV}{r}\,\mathfrak{E}_{t-r/c}.$$

Dabei ist f eine geschlossene Fläche, V das eingeschlossene Volumen, r der Abstand des Integrationselements von einem inneren Aufpunkt P, $\mathfrak{n}$ die ins *Innere* des Gebiets gezogene Normale. Man erhält hieraus

$$4\pi \mathfrak{E}_P = \operatorname{rot}\int df\,[\mathfrak{n}\mathfrak{E}]\,\frac{e^{-ikr_P}}{r_P} + \operatorname{rot}_P\int_{t-r_P/c}^{t} c\,dt\int \frac{df}{r_P}\,[\mathfrak{n}\mathfrak{H}] - \operatorname{grad}_P\left\{\int df(\mathfrak{E}\mathfrak{n})\,\frac{e^{-ikr_P}}{r_P} + \int_{t-r_P/c}^{t} c\,dt\,\operatorname{div}_P\int \frac{df}{r_P}\,[\mathfrak{n}\mathfrak{H}]\right\},$$

wobei $\mathfrak{E}, \mathfrak{H} \sim e^{ikct}$ angenommen und r_P für r geschrieben ist. Nach (12a) wird hieraus

$$4\pi \mathfrak{E}_P = \operatorname{rot}_P\int df\,[\mathfrak{n}\mathfrak{E}]\,\frac{e^{-ikr_P}}{r_P} + \operatorname{rot}_P\int_{t-r_P/c}^{t} c\,dt\int \frac{df}{r_P}\,[\mathfrak{n}\mathfrak{H}] - \operatorname{grad}_P\int_{t-r_P/c}^{t} c\,dt\oint (d\mathfrak{s}\,\mathfrak{H}),$$

welches nach (13) identisch ist mit

$$4\pi \mathfrak{E}_P = \int df\left\{\mathfrak{E}\frac{\partial}{\partial \mathfrak{n}}\,\frac{e^{-ikr_P}}{r_P} - \frac{e^{-ikr_P}}{r_P}\frac{\partial}{\partial \mathfrak{n}}\,\mathfrak{E}\right\} + \oint [d\mathfrak{s}\,\mathfrak{E}]\,\frac{e^{-ikr_P}}{r_P},$$

somit vom Vorzeichen abgesehen, identisch mit dem Ignatowskyschen Ansatz (18b).

---

1) O. Tedone, Sul principio di Huygens in un campo elettromagnetico Linc. Rend. (5), 26. 1. Sem. 286. 1917.

Tedone geht auch weiterhin ganz analog wie Ignatowsky vor, indem er diese Formel auf die Probleme der Beugung, und zwar nicht nur der Beugung an schwarzen Schirmen, nach der Methode der Randwertprobleme anwendet. Sein Ansatz leidet daher an den gleichen Fehlern wie der Ignatowskysche.

6. Die Lösung von Larmor.

Die Ansätze von Ignatowsky und Tedone sind also darum keine richtige Übertragung des Huygensschen Prinzips auf ein elektromagnetisches Feld, weil sie keine Lösungen der Maxwellschen Gleichungen darstellen. Der Ansatz (18b) ist daher ebensowenig wie (13) die richtige Formulierung des Huygensschen Prinzips.

Der Grund dieses Versagens liegt darin, daß diese Ansätze von der Wellengleichung herübergenommen sind und daher (wenigstens für ungeschlossene Flächen) noch keine Lösungen der Maxwellschen Gleichungen darstellen; denn irgendwelche 6 Lösungen der Wellengleichung stellen, obwohl die sechs elektromagnetischen Feldkomponenten solche Lösungen sind, kein elektromagnetisches Feld dar, da diese 6 Komponenten nicht voneinander unabhängige Lösungen der Wellengleichung sind.

Diese gegenseitige Abhängigkeit der 6 Feldkomponenten und daher die Unmöglichkeit, die 6 Randwerte im Huygensschen Prinzip unabhängig voneinander vorzugeben, hat Sir J. Larmor[1]) erkannt und er hat demgemäß die richtige Formulierung des Huygensschen Prinzips für ein elektromagnetisches Feld angegeben.

Wir wollen seine Entwicklungen hier in Kürze wiedergeben. Es sei also die Aufgabe gestellt, die Wirkung von *außerhalb* einer geschlossenen Fläche befindlichen Lichtquellen auf das *Innere* dieser Fläche durch eine geeignete Flächenbelegung mit einfachen und doppelten Lichtpunkten, also den fingierten Lichtquellen Huygens' zu ersetzen. Infolge dieser flächenhaft verteilten Quellen muß das elektromagnetische Feld, das diese Belegung im Innern der Fläche darstellt, beim

1) Sir J. Larmor, On the mathematical expression of the principle of Huygens, Lond. Mathem. Society Proceed. (2), 1. 1903. S. 1ff., insbesondere § 5.

Durchgang durch die Fläche Diskontinuitäten besitzen. (Bekanntlich stellt die Formel des Huygensschen Prinzips in diesem Fall das Feld nur für das *Innere* dar, während sie für einen außerhalb der Fläche gelegenen Aufpunkt *Null* liefert, also außen nicht etwa mit dem Feld der Lichtquellen koinzidiert, wie innen.) Die gesuchte Huygenssche Flächenbelegung ist also bekannt, sobald die Diskontinuitäten des Innenfeldes an der Oberfläche bekannt sind. Es ist nun unmöglich für alle 6 Feldkomponenten die Diskontinuitäten an der Oberfläche willkürlich vorzuschreiben. „Denn", sagt Larmor, „eine Diskontinuität an einer Oberfläche ist völlig ausgedrückt durch die Beträge der Sprünge in den *tangentiellen* Komponenten von elektrischer und magnetischer Feldstärke; die *normalen* Komponenten dieser Feldstärken beiderseits der Fläche werden nämlich aus den tangentiellen direkt abgeleitet vermittelst der fundamentalen Wirbelrelationen von Ampère[1]) und Faraday[2]), und daher ist eine ganz bestimmte Diskontinuität in ihnen schon involviert[3]), die also bloß durch die innere Konstitution des Äthers gefordert wird, welches auch immer die in der Fläche verteilten Quellen seien." Infolgedessen ist es nur möglich, für die vier tangentiellen Feldkomponenten die Diskontinuitäten willkürlich vorzuschreiben, die der zwei normalen Komponenten sind hierdurch schon bestimmt. Der Fehler in den Ansätzen (18) bzw. (18b) von Ignatowsky und Tedone liegt also darin, daß dort alle 6 Diskontinuitäten willkürlich vorgegeben sind.

Den richtigen mathematischen Ausdruck des Huygensschen Prinzips für ein elektromagnetisches Feld findet man nun nach Larmor durch folgende mehr *physikalische* Betrachtung: Vorgegeben die vier tangentiellen Diskontinuitäten; eine Diskontinuität der tangentiellen Komponenten der magnetischen Kraft an den beiden (±) Seiten einer Fläche

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}^{+}_{\text{tang}} - \mathfrak{H}^{-}_{\text{tang}}$$

hat bekanntlich einen elektrischen Flächenstrom von der Dichte per Längeneinheit des Querschnitts

$$\frac{\mathfrak{J}}{c} = [\mathfrak{n}\,\mathfrak{H}]$$

1) Die drei ersten Gleichungen von (I).
2) Die drei ersten Gleichungen von (II).
3) Durch die Diskontinuitäten in den tangentiellen Feldstärken.

zur Folge. (Beiderseits statische Einheiten, jedoch mit Unterdrückung des 4π-Faktors nach dem von Lorentz[1]) eingeführten Maßsytem.) Dieser Strom wird im allgemeinen (zeitlich variierende) Ladungsanhäufungen entlang seinen Strömungslinien zur Folge haben; eben diese Ladungsanhäufungen sind es, welche eine (zeitlich variierende) Ladung der Oberfläche, somit die Diskontinuität der normalen Komponente der elektrischen Kraft als Konsequenz der Diskontinuitäten der tangentiellen Komponenten der magnetischen Kraft bedingen.

Da diese Ladungsanhäufungen zeitlich variieren, hat man also gewissermaßen in jedem Flächenelement df einen *elektrischen Oszillator*. Seine Achse zeigt parallel der Strömungslinie $\mathfrak{J}$, die in dem Flächenelement liegt. Sei l die Länge des bezüglichen Stromfadens, b sein Querschnitt, wo $l \cdot b = df$, so hat man für die $\pm$-Ladung an den beiden Enden des Querschnitts

$$b \cdot \int^{t} dt\,|\mathfrak{J}|,$$

wo als untere Grenze der Zeitpunkt des Verschwindens von $\mathfrak{H}$ einzusetzen ist; somit folgt für das elektrische Moment dieses Oszillators

$$l \cdot b \cdot \int^{t} dt\,\mathfrak{J} = df \int^{t} c\,dt\,[\mathfrak{n}\,\mathfrak{H}]$$

nach Größe und Richtung. Hieraus ergibt sich als Beitrag des Elements df zum Hertzschen Vektor $\mathfrak{N}$

$$\frac{1}{4\pi}\,\frac{df}{r_p} \int^{t-r_p/c} c\,dt\,[\mathfrak{n}\,\mathfrak{H}],$$

somit als Gesamtbeitrag der ganzen Fläche

$$\mathfrak{N} = \frac{1}{4\pi} \int \frac{df}{r_p} \int^{t-r_p/c} c\,dt\,[\mathfrak{n}\,\mathfrak{H}]. \tag{19a}$$

(Der Faktor $1/4\pi$ rührt wieder vom Lorentzschen Maßsystem her.)

Ganz analog folgt aus der Diskontinuität der tangentiellen Komponenten der elektrischen Feldstärke

1) H. A. Lorentz, Encyklop. der mathem. Wiss. V, 13.

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}^{+}_{\text{tang}} - \mathfrak{E}^{-}_{\text{tang}}$$

ein „magnetischer Strom"

$$\frac{\mathfrak{N}}{c} = -[\mathfrak{n}\mathfrak{E}].$$

Dieser Strom häuft magnetische „Ladungen" in jedem Flächenelement an, welche eine magnetische Ladung der Oberfläche und somit eine Diskontinuität der normalen Komponente der magnetischen Feldstärke als Konsequenz der Diskontinuität der tangentiellen Komponenten der elektrischen Feldstärke bedingen. Das magnetische Moment des Flächenelements df ergibt sich zu

$$l \cdot b \int^{t} dt\, \mathfrak{N} = -\, df \int^{t} c\, dt\, [\mathfrak{n}\mathfrak{E}]$$

Beitrag des df zum Fitzgeraldschen Vektor $\mathfrak{M}$

$$-\frac{1}{4\pi}\frac{df}{r_P}\int^{t-r_P/c} c\, dt\, [\mathfrak{n}\mathfrak{E}],$$

Gesamtbeitrag der ganzen Fläche:

$$\mathfrak{M} = -\frac{1}{4\pi}\int \frac{df}{r_P}\int^{t-r_P/c} c\, dt\, [\mathfrak{n}\mathfrak{E}]. \tag{19b}$$

Aus $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{N}$ rechnet sich dann das Innenfeld nach der Vorschrift (15):

$$\begin{cases} \mathfrak{E}_P = \operatorname{rot}^{*}_{P}\mathfrak{N} - \dfrac{1}{c}\dfrac{\partial}{\partial t}\operatorname{rot}_P \mathfrak{M}, \\ \mathfrak{H}_P = \operatorname{rot}^{*}_{P}\mathfrak{M} + \dfrac{1}{c}\dfrac{\partial}{\partial t}\operatorname{rot}_P \mathfrak{N}. \end{cases} \tag{20}$$

Bei Anwendung auf das Huygenssche Prinzip hat man $\mathfrak{E} = \mathfrak{H} = 0$ für einen außerhalb der Fläche f liegenden Aufpunkt P; somit ist auch $\mathfrak{E}^{+} = \mathfrak{H}^{+} = 0$, wenn wir die Normale $\mathfrak{n}$ nach außen orientieren. Hingegen wird $\mathfrak{E}^{-} = \mathfrak{E}^{0}$, $\mathfrak{H}^{-} = \mathfrak{H}^{0}$, wenn $\mathfrak{E}^{0}$, $\mathfrak{H}^{0}$ das Feld der Lichtquellen ist, welches ja innerhalb der Fläche durch (20) richtig wiedergegeben werden soll. Hieraus

$$\mathfrak{E} = -\,\mathfrak{E}^{0}, \qquad \mathfrak{H} = -\,\mathfrak{H}^{0}$$

und wir haben die Formeln (15), (15a) wiedergefunden, bloß mit verändertem Vorzeichen, da jetzt die Normale $\mathfrak{n}$ aus dem betrachteten Gebiet hinausweist.

Larmor gibt a. a. O. (vgl. die Note vom 14. 2. 1908 auf S. 11) ohne Ableitung eine Form des Huygensschen Prinzips, die sich mit der vorstehend abgeleiteten deckt. Z. B. wenn die magnetische tangentielle Feldstärke im Element df einen Sprung erleidet, der wie $4\pi f(t)$ nach der Zeit variiert, so fließt in der Fläche ein elektrischer Strom vom Betrag $f(t)$ senkrecht zu der Richtung dieses Sprunges. Dieser Strom erzeugt ein magnetisches Feld vom Betrag

$$-\sin(r_P \delta s)\,\frac{d}{dr_P}\left\{\frac{1}{r_P} f\left(t-\frac{r_P}{c}\right)\right\} df$$

entlang Kreisen, die um das Stromelement δs und in Ebenen senkrecht zu δs gezogen sind. Unsere Formeln (19a), (20) liefern:

$$|\mathfrak{H}| = -4\pi f(t), \qquad \mathfrak{E} = 0,$$

$$\mathfrak{M} = 0, \qquad \mathfrak{N} = \frac{1}{4\pi}\,\frac{df}{r_P}\int^{t-r_P/c} c\,dt\,[\mathfrak{n}\mathfrak{H}],$$

$$\mathfrak{H} = \frac{1}{c}\,\frac{\partial}{\partial t}\,\mathrm{rot}_P\,\mathfrak{N} = +\frac{1}{4\pi}\,df\left[\nabla_P\left(-4\pi\,\frac{f(t-r_P/c)}{r_P}\right),\left[\frac{\mathfrak{n}\mathfrak{H}}{|\mathfrak{H}|}\right]\right]$$

$$= -\,df\,\frac{d}{dr_P}\left(\frac{f(t-r_P/c)}{r_P}\right),\left[\frac{\mathfrak{r}_P}{r_P}\,\frac{\mathfrak{F}}{|\mathfrak{F}|}\right],$$

somit als Betrag von $\mathfrak{H}$:

$$-\,df\,\frac{d}{dr_P}\left\{\frac{f(t-r_P/c)}{r_P}\right\}\sin(r_P\,\delta s),$$

als Richtung dieselbe wie oben, daher beides in Übereinstimmung mit Larmor.

Somit gibt (19a), (19b) zusammen mit (20) *die richtige Formulierung des Huygensschen Prinzips* für einen innerhalb der Fläche f gelegenen Aufpunkt P, wobei $\mathfrak{n}$ die äußere Normale der Fläche und $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$ die negativ genommenen Werte des Feldes an der Innenseite der Fläche sind.

III. Das elektromagnetische Sprungwertproblem und die Übertragung der Kirchhoffschen Beugungstheorie.

Wir haben im vorstehenden Ansatz von Larmor (19a), (19b) und (20) das Mittel in der Hand die richtige Übertragung der Kirchhoffschen Beugungstheorie für den schwarzen

Schirm von der skalaren Wellentheorie auf die elektromagnetische Lichttheorie durchzuführen.

In der ersten Arbeit (A., Abschnitt I) hatten wir erkannt, daß die richtige Auffassung der Kirchhoffschen Formel nicht auf ein Randwertproblem (das für den schwarzen Schirm unmöglich ist), sondern auf ein Sprungwertproblem führt. D. h. an der beleuchteten Seite des Schirms springen die Werte der (skalaren) Lichtfunktion um den Wert der ursprünglichen ungestörten Funktion, entsprechend der Natur des schwarzen Schirms, welcher das auffallende Licht restlos aus dem physikalischen Raum ableiten soll. Nur das Licht, welches auf die Berandung der beleuchteten Schirmfläche auffällt, geht nicht restlos verloren, indem es die an der Berandung entspringende Beugungswelle erregt. Da die Berandung als Verzweigungslinie im Sinne Riemanns sowohl dem physikalischen als dem nichtphysikalischen Raum angehört, ist es klar, daß die Beugungswelle auch in Teile des Schattens hineinwirkt, welche eigentlich die Berandung nicht „sehen" könnten, da die direkte Linie zu dieser hin im physikalischen Raum durch zwischenliegende Teile des schwarzen Schirms verdeckt wäre. Die Funktion des Schirms, der aus „Äther" besteht, ist eben nicht die der *Undurchsichtigkeit*, sondern der *Kommunikation mit einem anderen Raum*. Er läßt dafür die aus dem nichtphysikalischen Raum kommende Beugungswelle ebenso wieder in den physikalischen Raum hinaus. Dies ist kein Widerspruch gegen die Schwärze, da nur zu verlangen ist, daß von dem *auffallenden* Licht nichts in den physikalischen Raum zurückkehrt, daß also keine Zirkulation von Energieströmung rund um die Verzweigungslinie stattfindet. Die Untersuchung dieser Frage hatten wir in A. eigens auf die elektromagnetische Theorie vertagt. Sie wird am Schlusse dieser Arbeit erörtert werden (Nr. 11).

Zunächst gehen wir also daran, das skizzierte Sprungwertproblem von der Kirchhoffschen (Skalar)-Theorie auf die elektromagnetische Theorie (Sechservektor Minkowskis) zu übertragen.

7. Das elektromagnetische Sprungwertproblem.

Es liegt nahe, wie in A. (Nr. 13) Lösungen der Wellengleichung zu suchen, und zwar hier 6 an Zahl, die nur in

einem Lichtpunkt L einen Pol haben (analog den 6 Komponenten des Feldes eines Hertzschen Oszillators als dem einfachsten Modell einer Lichtquelle), die ferner an der berandeten Fläche f_1 (der beleuchteten Fläche des schwarzen Schirms) die bez. *Sprungwerte*[1])

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}^0 \quad \text{bzw.} \quad \mathfrak{H} = \mathfrak{H}^0,$$

$$\frac{\delta \mathfrak{E}}{\delta n} = \frac{\partial \mathfrak{E}^0}{\partial n} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\delta \mathfrak{H}}{\delta n} = \frac{\partial \mathfrak{H}^0}{\partial n}$$

aufweisen [hier bedeutet $\frac{\delta \mathfrak{E}}{\delta n}$ keine Ableitung von $\mathfrak{E}$ nach der Normalen, sondern nur ein Symbol für den Sprung der normalen Derivierten des Feldes, also $\frac{\delta \mathfrak{E}}{\delta n} = \left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial n}\right)_+ - \left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial n}\right)_-$] und die schließlich das gewisse Integral über eine unendlich ferne Fläche zum Verschwinden bringen.

Die Lösung, zu der man auf diese Weise geführt wird, wäre:

$$4\pi \mathfrak{E}_P = 4\pi \mathfrak{E}_P^0 + \int df \left\{ \mathfrak{E}^0 \frac{\partial}{\partial n} \frac{e^{-ikr_P}}{r_P} - \frac{\partial \mathfrak{E}^0}{\partial n} \frac{e^{-ikr_P}}{r_P} \right\},$$

$$4\pi \mathfrak{H}_P = 4\pi \mathfrak{H}_P^0 + \int df \left\{ \mathfrak{H}^0 \frac{\partial}{\partial n} \frac{e^{-ikr_P}}{r_P} - \frac{\partial \mathfrak{H}^0}{\partial n} \frac{e^{-ikr_P}}{r_P} \right\},$$

somit [vgl. (13), (14) und Nr. 4]

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}^0 + \mathfrak{e}^{(1)}, \qquad \mathfrak{H} = \mathfrak{H}^0 + \mathfrak{h}^{(1)}.$$

Wir wissen bereits, daß $\mathfrak{e}^{(1)}$ $\mathfrak{h}^{(1)}$ keine Lösung der Maxwellschen Gleichungen sind. Somit versagt dieser Analogieschluß, d. i. die bloße Übertragung der Kirchhoff-Greenschen Methode, weil ja diese letztere auch bloß auf die Wellengleichung zugeschnitten ist und die 6 Feldkomponenten keine sechs unabhängigen Lösungen der Wellengleichung darstellen.

Wir müssen daher einen anderen Weg einschlagen, um ein Sprungwertproblem analog dem Kirchhoffschen für das elektromagnetische Feld zu formulieren. Dazu bieten die Ansätze Larmors (19a), (19b) und (20) die Handhabe; obwohl sie von Larmor ursprünglich nur für eine geschlossene immaterielle fingierte Diskontinuitätsfläche im Äther entsprechend dem Grundgedanken des Huygensschen Prinzips aufgestellt

---

1) $\mathfrak{E} = \mathfrak{E}^+ - \mathfrak{E}^-$, $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}^+ - \mathfrak{H}^-$.

wurden, können wir sie hier für eine reale ungeschlossene Diskontinuitätsfläche f_2 ohne weiteres übernehmen. *Danach ist es also nur möglich, die 4 Diskontinuitäten in den tangentiellen Feldkomponenten willkürlich vorzuschreiben, die restlichen zwei in den normalen Feldkomponenten sind hierdurch schon bestimmt.* Dementsprechend formulieren wir das elektromagnetische Sprungwertproblem wie folgt:

Gesucht ein Feld $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$, welches

1. die Maxwellschen Gleichungen (I), (II) befriedigt;

2. in dem Lichtpunkt L wie das Feld des Hertzschen Oszillators

$$\left[\text{d. i. } \mathfrak{H}_{\text{Hertz}} = \mathfrak{H}^0 = \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\operatorname{rot}\mathfrak{N},\ \mathfrak{E}_{\text{Hertz}} = \mathfrak{E}^0 = \operatorname{rot}^2\mathfrak{N} \text{ mit } \mathfrak{N} = \frac{n}{4\pi r_L} f\left(t - \frac{r_L}{c}\right) \text{ für } r_L = 0\right]$$

unendlich wird;

3. an der Fläche f_1 die folgenden Sprungwerte in den *tangentiellen* Komponenten aufweist

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}^+_{\text{tang}} - \mathfrak{E}^-_{\text{tang}} = \mathfrak{E}^0_{\text{tang}},\quad \mathfrak{H} = \mathfrak{H}^+_{\text{tang}} - \mathfrak{H}^-_{\text{tang}} = \mathfrak{H}^0_{\text{tang}},$$

$$\frac{\delta\mathfrak{E}}{\delta n} = \left(\frac{\partial\mathfrak{E}_{\text{tang}}}{\partial n}\right)^+ - \left(\frac{\partial\mathfrak{E}_{\text{tang}}}{\partial n}\right)^- = \frac{\partial\mathfrak{E}^0_{\text{tang}}}{\partial n},$$

$$\frac{\delta\mathfrak{H}}{\delta n} = \left(\frac{\partial\mathfrak{H}_{\text{tang}}}{\partial n}\right)^+ - \left(\frac{\partial\mathfrak{H}_{\text{tang}}}{\partial n}\right)^- = \frac{\partial\mathfrak{H}^0_{\text{tang}}}{\partial n};$$

4. die gewissen Greenschen Integrale im Unendlichen zum Verschwinden bringt.

Man beachte, daß unter den Bedingungen 1—4 die Bedingung fehlt, daß die Felder überall außer in L bzw. an f_1 regulär sein sollen. Es wird sich zeigen, daß wir in der Randlinie von f_1 ein Unendlichwerden der Felder zulassen müssen. Infolgedessen genügen diese Bedingungen *nicht* zur *eindeutigen* Festlegung des gesuchten Feldes.

Indem wir die Argumentation der Nr. 6 wieder aufnehmen, werden wir als Folge der Diskontinuitäten der tangentiellen Feldkomponenten $\mathfrak{H}$ bzw. $\mathfrak{E}$, einen elektrischen bzw. magnetischen Flächenstrom von der Querschnittsdichte

$$\frac{\mathfrak{J}}{c} = [\mathfrak{n}\mathfrak{H}] = [\mathfrak{n}\mathfrak{H}^0] \quad \text{bzw.} \quad \frac{\mathfrak{L}}{c} = -[\mathfrak{n}\mathfrak{E}] = -[\mathfrak{n}\mathfrak{E}^0]$$

haben. Diese Ströme haben eine Aufladung der Oberfläche zur Folge mit den Flächendichten:

$$\sigma = (\mathfrak{n}\,\mathfrak{E}^0) \quad \text{bzw.} \quad \tau = (\mathfrak{n}\,\mathfrak{H}^0),$$

wobei $(\mathfrak{n}\,\mathfrak{E}^0)$ bzw. $(\mathfrak{n}\,\mathfrak{H}^0)$ die aus den Diskontinuitäten der tangentiellen Komponenten von $\mathfrak{H}$ bzw. $\mathfrak{E}$ folgenden Diskontinuitäten der normalen Komponenten von $\mathfrak{E}$ bzw. $\mathfrak{H}$ sind. Es ist leicht zu zeigen, daß diese die angeschriebenen Werte haben. Angenommen nämlich, wir hätten an der Stelle Q von f_1 die Normale $\mathfrak{n}$ parallel zur z-Achse, und wir wollten aus den vorgegebenen Diskontinuitäten der tangentiellen Komponenten von $\mathfrak{H}$, d. i. $\mathfrak{H}_x$, $\mathfrak{H}_y$, die Diskontinuität der normalen Komponente von $\mathfrak{E}$, d. i. $\mathfrak{E}_z$, bestimmen. Dann haben wir die Differentialgleichung zu benutzen:

$$\frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial y} = \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathfrak{E}_z.$$

Diese gilt beiderseits der Fläche, also:

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial x}\right)^+ - \left(\frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial y}\right)^+ = \frac{1}{c}\left(\frac{\partial}{\partial t}\mathfrak{E}_z\right)^+$$

und analog für die $-$ Seite. Wir können aber hierfür auch schreiben:

$$\frac{\partial}{\partial x}(\mathfrak{H}_y{}^+) - \frac{\partial}{\partial y}(\mathfrak{H}_x{}^+) = \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}(\mathfrak{E}_z{}^+),$$

da ja die Funktionen $\mathfrak{H}_y\,\mathfrak{H}_x\,\mathfrak{E}_z$ nur nach z unstetig sein sollen. Subtrahiert man hiervon die auf die negative Seite bezügliche Gleichung und bedeckt

$$\mathfrak{H}_y{}^+ - \mathfrak{H}_y{}^- = \mathfrak{H}_y{}^0, \qquad \mathfrak{H}_x{}^+ - \mathfrak{H}_x{}^- = \mathfrak{H}_x{}^0,$$

so kommt:

$$\frac{\partial}{\partial x}\mathfrak{H}_y{}^0 - \frac{\partial}{\partial y}\mathfrak{H}_x{}^0 = \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}(\mathfrak{E}_z{}^+ - \mathfrak{E}_z{}^-).$$

Anderseits ist die linke Seite der letztangeschriebenen Gleichung gleich

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{E}_z{}^0}{\partial t},$$

weil ja das ungestörte Feld $\mathfrak{E}^0$ den Maxwellschen Gleichungen genügt. Hieraus folgt

$$\mathfrak{E}_z{}^+ - \mathfrak{E}_z{}^- = \mathfrak{E}_z{}^0,$$

was zu beweisen war.

Außer mit der *Flächenaufladung* haben wir schließlich noch mit einer Aufladung der Randlinie s der f_1 zu rechnen; also mit einer *Liniendichte*. Auch diese ist völlig durch die Flächenströme $\mathfrak{J}$ bzw. $\mathfrak{K}$, d. i. durch die tangentiellen Diskontinuitäten bestimmt. Diese Aufladungen der Randlinie kommen zustande dadurch, daß Strömungslinien von $\mathfrak{J}$ bzw. $\mathfrak{K}$ auf dem Rande beginnen oder endigen. Angenommen, wir hätten an einer Stelle Q der Randlinie s die Normale $\mathfrak{n}$ des anstoßenden Flächenelements parallel zur z-Achse, das Linienelement $d\mathfrak{s}$ parallel zur x-Achse, so kommt von den 2 Komponenten des elektrischen Flächenstromes

$$\mathfrak{J}_x = c[\mathfrak{n}\,\mathfrak{H}^0]_x = -c\,\mathfrak{H}_y^0,$$
$$\mathfrak{J}_y = c[\mathfrak{n}\,\mathfrak{H}^0]_y = +c\,\mathfrak{H}_x^0$$

nur die zweite für eine Aufladung des Elementes $|d\mathfrak{s}| = dx$ in Betracht. Die bezügliche Aufladung Σ beträgt zur Zeit t[1])

$$dx \cdot \Sigma = -\int^t dt\,\mathfrak{J}_y\,dx = -\int^t c\,dt\,\mathfrak{H}_x^0\,dx = -\int^t c\,dt\,(\mathfrak{H}^0\,d\mathfrak{s}),$$

wobei als untere Grenze ein geeigneter Zeitpunkt einzusetzen ist. Ebenso kommt für die magnetische Aufladung Θ

$$dx \cdot \Theta = -\int^t dt\,\mathfrak{K}_y\,dx = +\int^t c\,dt\,\mathfrak{E}_x^0\,dx = +\int^t c\,dt\,(\mathfrak{E}^0\,d\mathfrak{s}).$$

Wir haben somit als Folge der bloßen Diskontinuitäten der tangentiellen Feldkomponenten:

elektrischen Flächenstrom (Dichte $\mathfrak{J}$), elektrische Flächenladung (Dichte σ), elektrische Linienladung (Dichte Σ) bzw. magnetischen Flächenstrom (Dichte $\mathfrak{K}$), magnetische Flächenladung (Dichte τ), magnetische Linienladung (Dichte Θ).

Die Berechnung des Feldes *der elektrischen Ströme und Ladungen* ist bekannt. Man setze $\mathfrak{e}'$, $\mathfrak{h}'$ für deren Feld und berechne sie mit Hilfe eines Vektorpotentials $\mathfrak{A}$ und eines skalaren Potentials Φ. Man hat bekanntlich:

$$\mathfrak{e}' = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t} - \operatorname{grad}\Phi, \qquad \mathfrak{h}' = \operatorname{rot}\mathfrak{A}$$

---

1) Man beachte, daß eine *positive* Aufladung des Elementes dx von der $(-\mathfrak{J}_y)$-Komponente hervorgerufen wird.

und[1])

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{4\pi}\,\frac{1}{c}\int \frac{df}{r_P}\,(\mathfrak{J})_{t-r_P/c};$$

$$\Phi = \frac{1}{4\pi}\int \frac{df}{r_P}\,(\sigma)_{t-r_P/c} + \frac{1}{4\pi}\int \frac{ds}{r_P}\,(\Sigma)_{t-r_P/c}\,.$$

Die Berechnung des Feldes $\mathfrak{e}''\,\mathfrak{h}''$ der *magnetischen Ströme und Ladungen* vollzieht sich analog. Man führe ein: das Vektorpotential $\mathfrak{B}$ und das skalare Potential Ψ und setze[2]):

$$\mathfrak{e}'' = -\operatorname{rot}\mathfrak{B}, \qquad \mathfrak{h}'' = -\frac{1}{c}\,\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t} - \operatorname{grad}\Psi$$

und

$$\mathfrak{B} = \frac{1}{4\pi c}\int \frac{df}{r_P}\,(\mathfrak{K})_{t-r_P/c}, \quad \Psi = \frac{1}{4\pi}\int \frac{df}{r_P}\,(\tau)_{t-r_P/c} + \frac{1}{4\pi}\int \frac{ds}{r_P}\,(\Theta)_{t-r_P/c}\,.$$

Fassen wir zusammen:

$$\mathfrak{e} = \mathfrak{e}' + \mathfrak{e}'', \quad \mathfrak{h} = \mathfrak{h}' + \mathfrak{h}'',$$

so kommen wir genau zu den Formeln (15), (15a), *also zu derselben Lösung wie Larmor für die geschlossene immaterielle*

---

1) Man beachte, daß $\mathfrak{A}$, Φ nicht nur Lösungen der Wellengleichung sind, sondern daß wegen (12a) auch die Nebenbedingung (1a), d. i. $\operatorname{div}\mathfrak{A} + \frac{1}{c}\,\frac{\partial \Phi}{dt} = 0$ erfüllt ist.

2) Vierdimensional hat man, wenn $\mathfrak{h}_x' = F_{23}'$, $\ldots - \mathfrak{e}_x'\sqrt{-1} = F_{14}'$, $\mathfrak{A}_x = A_1 \ldots \Phi\sqrt{-1} = A_4$ gesetzt werden

$$F_{ik}'' = \frac{\partial A_k}{\partial x_i} - \frac{\partial A_i}{\partial x_k},$$

wodurch (II′) in Nr. 1 identisch, (I′) dadurch befriedigt werden, daß $\Box A_i = 0$, $i = 1, 2, 3, 4$ mit der Nebenbedingung $\sum_i \frac{\partial A_i}{\partial x_i} = 0$.

Analog, wenn $\mathfrak{h}_x'' = F_{23}'' = F_{14}''^*$, $\ldots - \mathfrak{e}_x''\sqrt{-1} = F_{14}'' = F_{23}''^*$, $\mathfrak{B}_x\sqrt{-1} = B_1 \ldots - \Psi = B_4$ bedeuten:

$$F_{ik}''^* = \frac{\partial B_k}{\partial x_i} - \frac{\partial B_i}{\partial x_k},$$

wodurch (I′) in Nr. 1 identisch, (II′) dadurch befriedigt werden, daß $\Box B_i = 0$, $i = 1, 2, 3, 4$ mit der Nebenbedingung $\sum_i \frac{\partial B_i}{\partial x_i} = 0$.

Diskontinuitätsfläche [vgl. (19a), (19b), (20)]. Dies sieht man z. B. für

$$(21a)\quad \begin{cases} \mathfrak{e} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t} - \operatorname{grad}\Phi - \operatorname{rot}\mathfrak{B} \\ \quad = -\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\frac{1}{4\pi}\int \frac{df}{r_p}[\mathfrak{n}\,\mathfrak{H}^0]_{t-r_p/c} \\ \qquad - \operatorname{grad}_p\left\{\frac{1}{4\pi}\int\frac{df}{r_p}(\mathfrak{n}\,\mathfrak{E}^0)_{t-r_p/c} - \frac{1}{4\pi}\oint\int_{}^{t-r_p/c} c\,dt\,\frac{(\mathfrak{H}^0\,d\mathfrak{s})}{r_p}\right\} \\ \qquad + \operatorname{rot}_p\frac{1}{4\pi}\int\frac{df}{r_p}[\mathfrak{n}\,\mathfrak{E}^0]_{t-r_p/c}. \end{cases}$$

Vergleich dieser Formel mit (12b) in Nr. 3 ergibt, wenn $\mathfrak{E}^0, \mathfrak{H}^0 \sim e^{ikct}$ sind:

$$(21b)\quad \begin{cases} 4\pi\mathfrak{e} = \int df\left\{\mathfrak{E}^0\frac{\partial}{\partial n}\frac{e^{-ikr_p}}{r_p} - \frac{\partial\mathfrak{E}^0}{\partial n}\frac{e^{-ikr_p}}{r_p}\right\} \\ \qquad + \oint[d\mathfrak{s}\,\mathfrak{E}^0]\frac{e^{-ikr_p}}{r_p} + \operatorname{grad}_p\oint\int_{}^{t}(d\mathfrak{s}\,\mathfrak{H}^0)\frac{e^{-ikr_p}}{r_p}c\,dt. \end{cases}$$

Somit gemäß (13):

$$(21c)\quad \begin{cases} 4\pi\mathfrak{e} = 4\pi\left\{\operatorname{rot}^2\mathfrak{N} - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\operatorname{rot}\mathfrak{M}\right\}, \\ \text{wo} \\ \mathfrak{N} = +\frac{1}{4\pi}\int\frac{df}{r_p}\int_{}^{t-r_p/c} c\,dt\,[\mathfrak{n}\,\mathfrak{H}^0], \\ \mathfrak{M} = -\frac{1}{4\pi}\int\frac{df}{r_p}\int_{}^{t-r_p/c} c\,dt\,[\mathfrak{n}\,\mathfrak{E}^0]. \end{cases}$$

Vergleichung mit (15a) liefert sodann den Beweis für die obige Behauptung.

Die Formel (21a) ist vorstehend zwangsläufig aus der Vorgabe der willkürlich vorgebbaren tangentiellen Diskontinuitäten abgeleitet worden. Zieht man die Form (21b) in Betracht, so sieht man, daß das Feld $\mathfrak{e}$, $\mathfrak{h}$, außer den Diskontinuitäten $\mathfrak{E}^0$, $\mathfrak{H}^0$ bzw. $\partial\mathfrak{E}^0/\partial n$, $\partial\mathfrak{H}^0/\partial n$ an f_1 noch *Singularitäten* besitzt, *indem es in der Berandung des Schirms unendlich wird.* Dies Unendlichwerden ist eine Folge des Umstandes, daß *die Potentiale*[1]) *einer einfachen bzw. einer doppelten Flächenbelegung, die in* (21b) *auftreten, in der Berandung der Fläche*

1) Man setze für den Moment $k = 0$.

unendlich werdende Derivierte aufweisen. Und da mit Hilfe solcher Flächenpotentiale in (21 b) die Feldkomponenten zum Teil dargestellt sind, so ist klar, daß die Feldkomponenten in der Berandung unendlich werden müssen, da ja durch die Maxwellschen Gleichungen beispielsweise in

$$-ik\mathfrak{h}_x = \frac{\partial \mathfrak{e}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{e}_y}{\partial z}$$

jede Feldkomponente durch die räumlichen Differentialquotienten zweier anderen dargestellt wird, welche Differentialquotienten in der Berandung, wie erwähnt, unendlich werden. Die hieraus resultierenden Glieder sind die Linienintegrale in (21 b). Infolgedessen waren auch die durch die bloßen Flächenintegrale in (21 b) gegebenen Ausdrücke $\mathfrak{e}^{(1)}$ bzw. $\mathfrak{h}^{(1)}$ in (13) bzw. (14) keine Lösungen der Maxwellschen Gleichungen.

Es würde hier noch erübrigen, dieses Unendlichwerden der Derivierten der Flächenpotentiale in der Berandungslinie der Fläche anzugeben und nachzuweisen, daß die in (21 b) auftretenden Unendlichkeiten, d. h. die beiden Linienintegrale genau mit den durch die Differentiationen des Flächenintegrals in (21 b) infolge der Maxwellschen Gleichungen auftretenden Unendlichkeiten übereinstimmen und nicht irgendwelche andere Unendlichkeiten willkürlich einführen. Wir übergehen hier diese Aufgabe, die uns zu weit führen würde, zumal das Verhalten der ersten und zweiten Derivierten des Flächenpotentials in einem Punkt der Berandung in der Literatur noch wenig studiert ist; wir behalten uns vor, an anderem Orte auf diese Frage zurückzukommen.

Wir kehren nun zu unserem elektromagnetischen Sprungwertproblem zurück. Es ist also dort noch eine Bedingung 5. hinzuzufügen, welche *das Unendlichwerden des Feldes in der Randlinie des Schirms festlegt.* Die Linienintegrale in (21 b) lehren, wie diese Unendlichkeiten vorzuschreiben sind. Erst nach Hinzufügung dieser Bedingung 5. ist das elektromagnetische Sprungwertproblem lösbar und natürlich ist diese Lösung *eindeutig* bestimmt, wie man in der üblichen Weise zeigt.

Wir können die so gefundene Lösung am kürzesten durch die Formel (21 c) charakterisieren. Die vorzugebenden Diskontinuitäten der tangentiellen Feldkomponenten bestimmen eindeutig das Paar Hertzscher Vektoren $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{N}$, welche

die Lösung $\mathfrak{e}$ und $\mathfrak{h}$ vollständig abzuleiten gestatten. Wenn also irgendein elektromagnetisches Sprungwertproblem zu lösen ist, genügt die Angabe der tangentiellen Diskontinuitäten.

Es erübrigt noch einiges über die *Umgruppierung des elektromagnetischen Sprungwertproblems* zu sagen, die derjenigen analog ist, die wir in der vorangegangenen Arbeit für das skalare Sprungwertproblem bei der Wellengleichung vorgenommen haben (vgl. daselbst A., Nr. 16). Es handelte sich dort um den Übergang von der beleuchteten Schirmfläche auf die Schattengrenze, also um das Sprungwertproblem für das Beugungsintegral, das aus dem Kirchhoffschen Flächenintegral nach Weglassung des geometrisch-optischen Residuums entsteht. Dieses Sprungwertproblem war durch die unstetige Lichtverteilung der geometrischen Optik gegeben, welche durch das Beugungsintegral zu einer stetigen zu ergänzen ist. Eben dieses Sprungwertproblem ermöglichte auch den Übergang von der Kirchhoffschen zur Sommerfeldschen Lösung, indem die im nichtphysikalischen Raum der Schattengrenze des physikalischen Raums korrespondierende Schattengrenze in den Kreis der Betrachtungen gezogen wurde und für diese nichtphysikalische Schattengrenze die entgegengesetzten Sprungwerte wie für die physikalische Schattengrenze vorgeschrieben wurden, zum Unterschiede von der Kirchhoffschen Lösung, bei der das Beugungsintegral sich an der physikalischen Schattengrenze genau wie an der nichtphysikalischen verhält.

Zwecks Übertragung des gegenwärtigen elektromagnetischen Sprungwertproblems auf die Schattengrenze hat man offenbar genau den gleichen Ansatz der Hertzschen Vektoren $\mathfrak{M}, \mathfrak{N}$ wie in (21 c), jedoch mit den tangentiellen Sprungwerten für die Schattengrenze und mit Erstreckung über die Fläche der letzteren zu machen. Wünscht man hiervon eine Erweiterung im Sinne der Sommerfeldschen *zweiwertigen* Lösung zu machen, so hat man an Stelle von (21 c) solche Hertzschen Vektoren zu nehmen, die durch Integration über die bezüglichen tangentiellen Diskontinuitäten an der physikalischen bzw. nichtphysikalischen Schattengrenze hervorgehen, wobei jedoch an Stelle von e^{-ikr_P}/r_P (im Falle einfach periodischer Wellen) die *Sommerfeldsche zweiwertige Grundlösung der Wellengleichung* zu nehmen ist (vgl. die vorangehende Arbeit A., Nr. 18). Es ist klar, daß man hiermit die

Bedingungen des Sommerfeldschen elektromagnetischen Sprungwertproblems erfüllt, da die so bestimmten Funktionen des Aufpunktes P sicherlich zweiwertig sind und bei Annäherung von P an die bezügliche Schattengrenze die entsprechenden Sprungwerte aufweisen, überdies die Maxwellschen Gleichungen lösen.

8. Anwendung auf eine Kugelwelle und eine ebene Welle.

Für das Folgende legen wir die Form (21b) zugrunde, d. i. wir setzen das *gesamte* Feld

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}^0 + \mathfrak{e}, \qquad \mathfrak{H} = \mathfrak{H}^0 + \mathfrak{h}, \tag{22a}$$

wobei $\mathfrak{E}^0$, $\mathfrak{H}^0$ das *ungestörte* oder *einfallende* Feld, $\mathfrak{e}$, $\mathfrak{h}$ das zusätzliche *Störungsfeld*, das von der Anwesenheit des schwarzen Schirms herrührt, bedeuten, und $\mathfrak{e}$, $\mathfrak{h}$ wie folgt gegeben sind:

$$\left\{\begin{aligned} 4\pi\,\mathfrak{e}(P) &= \int df \left\{ \mathfrak{E}_0 \frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{e^{-ikr_P}}{r_P}\right) - \frac{e^{-ikr_P}}{r_P}\frac{\partial}{\partial n}\mathfrak{E}^0 \right\} \\ &\quad + \oint [d\mathfrak{s}\,\mathfrak{E}^0]\frac{e^{-ikr_P}}{r_P} + \frac{1}{ik}\operatorname{grad}_P \oint (d\mathfrak{s}\,\mathfrak{H}^0)\frac{e^{-ikr_P}}{r_P}, \\ 4\pi\,\mathfrak{h}(P) &= \int df \left\{ \mathfrak{H}^0 \frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{e^{-ikr_P}}{r_P}\right) - \frac{e^{-ikr_P}}{r_P}\frac{\partial}{\partial n}\mathfrak{H}^0 \right\} \\ &\quad + \oint [d\mathfrak{s}\,\mathfrak{H}^0]\frac{e^{-ikr_P}}{r_P} - \frac{1}{ik}\operatorname{grad}_P \oint (d\mathfrak{s}\,\mathfrak{E}^0)\frac{e^{-ikr_P}}{r_P}. \end{aligned}\right. \tag{22b}$$

Das Flächenintegral geht über die beleuchtete Oberfläche des schwarzen Schirms, die Linienintegrale über deren Berandung.

Nach den Entwicklungen der früheren Arbeit (A., Abschnitt II) läßt sich das hier auftretende Flächenintegral ebenfalls in ein Integral über die Berandung verwandeln, da sein Wert nur von dieser abhängt, wenn gebührende Rücksicht auf das „Residuum" genommen wird, d. h. auf den Umstand, ob die Lichtpunkte (Pole von $\mathfrak{E}^0$, $\mathfrak{H}^0$) dem Aufpunkt P durch den schwarzen Schirm verdeckt werden oder „sichtbar" sind.

In der früheren Arbeit hatten wir diese Umformung des Flächenintegrals für den Fall einer einfallenden skalaren Kugelwelle (ein einziger Lichtpunkt) durchgeführt. Es handelt sich nun um die Übertragung auf die elektromagnetische Theorie. Hier ist bekanntlich nach Hertz eine Kugelwelle gegeben

durch folgende Werte unseres Hertzschen Vektorenpaares für das ungestörte Feld $\mathfrak{E}^0$, $\mathfrak{H}^0$

$$\mathfrak{M}^0 = 0, \qquad \mathfrak{N}^0(Q) = \frac{1}{4\pi}\,\mathfrak{k}\,u^0(L,Q). \tag{23}$$

Hier bedeuten: $\mathfrak{k}$ den Einheitsvektor der z-Achse, die parallel zur Achse eines im Punkte L befindlichen Hertzschen oszillierenden Dipols sei, $u^0(LQ) = \frac{e^{-ikr_{LQ}}}{r_{LQ}}$, r_{LQ} die Entfernung von L zum Aufpunkt Q. Somit kommt gemäß (7)

$$\mathfrak{E}^0(Q) = \frac{1}{4\pi}\,\mathrm{grad}_Q \frac{\partial}{\partial z_Q} u^0(L,Q) + \frac{k^2}{4\pi}\,\mathfrak{k}\,u^0(L,Q),$$

$$\mathfrak{H}^0(Q) = \frac{ik}{4\pi}\,[\mathrm{grad}_Q\, u^0(L,Q), \mathfrak{k}].$$

Hierfür kann man nach Vertauschung von Lichtpunkt L und Aufpunkt Q auch schreiben

$$\mathfrak{E}^0(Q) = \frac{1}{4\pi}\,\mathrm{grad}_L \frac{\partial}{\partial z_L} u^0(L,Q) + \frac{k^2}{4\pi}\,\mathfrak{k}\,u^0(L,Q),$$

$$\mathfrak{H}^0(Q) = -\frac{ik}{4\pi}\,[\mathrm{grad}_L\, u^0(L,Q), \mathfrak{k}].$$

In unseren Flächenintegralen in (22b) haben wir daher:

$$\int df_Q \left\{ \mathfrak{E}^0_{(Q)} \frac{\partial}{\partial n_Q} \frac{e^{-ikr_{PQ}}}{r_{PQ}} - \frac{e^{-ikr_{PQ}}}{r_{PQ}} \frac{\partial\, \mathfrak{E}^0(Q)}{\partial n_Q} \right\} = \frac{1}{4\pi} \times$$

$$\mathrm{grad}_L \frac{\partial}{\partial z_L} \int df_Q \left\{ u^0(L,Q) \frac{\partial}{\partial n_Q} \left(\frac{e^{-ikr_{PQ}}}{r_{PQ}} \right) - \frac{e^{-ikr_{PQ}}}{r_{PQ}} \frac{\partial}{\partial n_Q} (u^0(L,Q)) \right|$$

$$\left. + \frac{k^2}{4\pi}\,\mathfrak{k} \int df_Q \left\{ \quad \text{„} \quad \text{„} \quad \text{„} \quad \text{„} \right. \right\}$$

und analog für $\mathfrak{H}^0$.

Das Flächenintegral

$$\int df_Q \left\{ \frac{e^{-ikr_{LQ}}}{r_{LQ}} \frac{\partial}{\partial n_Q} \left(\frac{e^{-ikr_{PQ}}}{r_{PQ}} \right) - \frac{e^{-ikr_{PQ}}}{r_{PQ}} \frac{\partial}{\partial n_Q} \left(\frac{e^{-ikr_{LQ}}}{r_{LQ}} \right) \right\}$$

ist aber nach A., (7) gleich

$$\oint (d\mathfrak{s}_Q [\mathfrak{r}_{PQ}\, \mathfrak{r}_{LQ}]) \frac{1}{r_{PQ}\, r_{LQ} + (\mathfrak{r}_{PQ}\, \mathfrak{r}_{LQ})} \frac{e^{-ik(r_{PQ}+r_{LQ})}}{r_{PQ}\, r_{LQ}}$$

$$= \{\{4\pi\, u^0(L,P)\}\},$$

wo das zweite Glied nur auftritt, wenn ein Durchstoßpunkt der Linie $\overrightarrow{LP}$ mit dem schwarzen Schirm vorhanden ist. Hierfür schreiben wir gemäß A, (4) kurz:

$$4\pi u^B(L,P) - \{\{4\pi u^0(L,P)\}\}$$

und haben somit für das gesamte elektromagnetische Feld, das eine Kugelwelle (23) eines in L befindlichen Hertzschen Oszillators, dessen Achse $\mathfrak{k}$ der z-Achse parallel ist, in Gegenwart eines schwarzen Schirms erregt:

$$(24)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}(P) = \mathfrak{E}^*(L,P) + \frac{1}{4\pi}\operatorname{grad}_L \frac{\partial}{\partial z_L} u^B(L,P) + \frac{k^2}{4\pi}\mathfrak{k}\, u^B(L,Q) \\ \qquad\qquad + \frac{1}{4\pi}\oint [d\mathfrak{s}_Q\, \mathfrak{E}^0]\, w(Q,P) \\ \qquad\qquad\qquad + \frac{1}{4\pi i k}\operatorname{grad}_P \oint (d\mathfrak{s}_Q\, \mathfrak{H}^0)\, w(Q,P), \\ \mathfrak{H}(P) = \mathfrak{H}^*(L,P) + \frac{ik}{4\pi}[\operatorname{grad}_L u^B(L,P), \mathfrak{k}] \\ \qquad\qquad + \frac{1}{4\pi}\oint [d\mathfrak{s}_Q\, \mathfrak{H}^0]\, w(Q,P) \\ \qquad\qquad\qquad - \frac{1}{4\pi i k}\operatorname{grad}_P \oint (d\mathfrak{s}_Q\, \mathfrak{E}^0)\, w(Q,P). \end{cases}$$

Hier bedeuten:

$$\text{im „Licht“:} \begin{cases} \mathfrak{E}^*(L,P) = \mathfrak{E}^0(L,P) = \frac{1}{4\pi}\operatorname{grad}_P \frac{\partial}{\partial z_P} u_0(L,P) \\ \qquad\qquad + \frac{k^2}{4\pi}\mathfrak{k}\, u^0(L,P), \\ \mathfrak{H}^*(L,P) = \mathfrak{H}^0(L,P) = + \frac{ik}{4\pi}[\operatorname{grad}_P u^0(L,P), \mathfrak{k}], \end{cases}$$

$$\text{im „Schatten“:} \begin{cases} \mathfrak{E}^*(L,P) = 0. \\ \mathfrak{H}^*(L,P) = 0, \end{cases}$$

$$w(Q,P) = \frac{e^{-ikr_{PQ}}}{r_{PQ}},$$

$$u^B(L,P) = \frac{1}{4\pi}\oint (d\mathfrak{s}_Q [\mathfrak{r}_{PQ}\, \mathfrak{r}_{LQ}]) \frac{1}{r_{PQ}\, r_{LQ} + (\mathfrak{r}_{PQ}\, \mathfrak{r}_{LQ})} \frac{e^{-ik(r_{LP}+r_{LQ})}}{r_{LP}\, r_{LQ}},$$

$\mathfrak{r}_{PQ}$ bzw. $\mathfrak{r}_{LQ}$ den von P bzw. L nach Q hin gezogenen Radiusvektor.

Hieraus folgt für *paralleles Licht* (ebene Welle) durch $\lim L \to \infty$, wenn $\mathfrak{E}^0\,\mathfrak{H}^0$ die Grenzwerte[1])

$$\mathfrak{E}^0(Q) = \mathfrak{A}\, e^{-ik(\mathfrak{R}_Q \mathfrak{f})},$$
$$\mathfrak{H}^0(Q) = [\mathfrak{f}\mathfrak{A}]\, e^{-ik(\mathfrak{R}_Q \mathfrak{f})}$$

annehmen, wobei $(\mathfrak{A}\,\mathfrak{f}) = 0$ und $\mathfrak{f}$ den Einheitsvektor in der Richtung der einfallenden Strahlen (also *entgegengesetzt* der Richtung zum ∞fernen Lichtpunkt hin), $\mathfrak{R}_Q$ den vom Ursprung der Koordinaten nach Q hin gezogenen Radiusvektor bedeuten:

$$(24\,a)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}(P) = \mathfrak{E}^*(P) \\ \quad + \frac{1}{4\pi}\mathfrak{A}\oint (d\mathfrak{s}_Q [\mathfrak{r}_{PQ}\mathfrak{f}])\, \frac{1}{r_{PQ} + (\mathfrak{r}_{PQ}\mathfrak{f})}\, \frac{e^{-ikr_{PQ}}\, e^{-ik(\mathfrak{R}_Q \mathfrak{f})}}{r_{PQ}} \\ \quad + \frac{1}{4\pi}\oint [d\mathfrak{s}_Q \mathfrak{A}]\, \frac{e^{-ikr_{PQ}}\, e^{-ik(\mathfrak{R}_Q \mathfrak{f})}}{r_{PQ}} \\ \quad + \frac{1}{4\pi ik}\,\mathrm{grad}_P \oint (d\mathfrak{s}_Q [\mathfrak{f}\mathfrak{A}]\, \frac{e^{-ikr_{PQ}}\, e^{-ik(\mathfrak{R}_Q \mathfrak{f})}}{r_{PQ}}, \\ \mathfrak{H}(P) = \mathfrak{H}^*(P) \\ \quad + \frac{1}{4\pi}[\mathfrak{f}\mathfrak{A}]\oint (d\mathfrak{s}_Q [\mathfrak{r}_{PQ}\mathfrak{f}])\, \frac{1}{r_{PQ} + (\mathfrak{r}_{PQ}\mathfrak{f})}\, \frac{e^{-ikr_{PQ}}\, e^{-ik(\mathfrak{R}_Q \mathfrak{f}}}{r_{PQ}} \\ \quad + \frac{1}{4\pi}\oint (d\mathfrak{s}_Q [\mathfrak{f}\mathfrak{A}])\, \frac{e^{-ikr_{PQ}}\, e^{-ik(\mathfrak{R}_Q \mathfrak{f})}}{r_{PQ}} \\ \quad - \frac{1}{4\pi ik}\,\mathrm{grad}_P \oint (d\mathfrak{s}_Q \mathfrak{A})\, \frac{e^{-ikr_{PQ}}\, e^{-ik(\mathfrak{R}_Q \mathfrak{f})}}{r_{PQ}}. \end{cases}$$

IV. Die schwarze Halbebene.

Wir wollen nun von der vorstehenden Lösung (24a), welche die elektromagnetische Fassung der in dem Sinne eines Sprungwertproblems reformierten Kirchhoffschen Beugungstheorie

1) Man beachte hierzu, wenn $\mathfrak{R}_L$ den vom Ursprung der Koordinaten nach L hin gezogenen Radiusvektor, R_L seinen Betrag, $\mathfrak{f} = -\frac{\mathfrak{R}_L}{R_L}$ bedeuten:

$$\lim_{L\to\infty} \frac{e^{-ikr_{LQ}}}{r_{LQ}} \to \frac{e^{-ikR_L}\, e^{-ik(\mathfrak{R}_Q \mathfrak{f})}}{R_L},$$

$$\frac{k^2}{4\pi}\, \frac{e^{-ikR_L}}{R_L} \cdot \{\mathfrak{i} - \mathfrak{f}(\mathfrak{i}\mathfrak{f})\} = \mathfrak{A}.$$

darstellt, eine Anwendung auf die Beugung parallelen Lichts an der schwarzen Halbebene machen. Hernach wollen wir die analogen Formeln für die Sommerfeld-Voigtsche schwarze Halbebene aufstellen und schließlich die Energieströmung bei beiden Lösungen studieren, um die „Schwärze" des Schirms zu prüfen.

Wir spezialisieren insbesondere so, daß das parallele Licht senkrecht zur Kante der Halbebene auffalle. In diesem Falle wird das Problem bloß zweidimensional, also von z unabhängig, wenn die Kante zur z-Achse gemacht wird. Die Maxwellschen Gleichungen zerfallen dann bekanntlich in zwei Gruppen

$$-\frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial y} = -ik\mathfrak{E}_x \qquad -\frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial y} = ik\mathfrak{H}_x$$

und

$$+\frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial x} = -ik\mathfrak{E}_y \qquad +\frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial x} = ik\mathfrak{H}_y$$

(die übrigen 4 Gleichungen werden überzählig)[1]), von welchen die erste Gruppe die Feldkomponenten $\mathfrak{H}_z$, $\mathfrak{E}_x$, $\mathfrak{E}_y$, die zweite Gruppe die Feldkomponenten $\mathfrak{E}_z$, $\mathfrak{H}_x$, $\mathfrak{H}_y$ umfaßt. Die Gesamtlösung entsteht durch lineare Superposition dieser beiden selbständigen Gruppen, von denen die erste einem senkrecht zur Kante schwingenden Lichtvektor (also zur Kante paralleler Polarisationsebene) des einfallenden Lichts, die zweite einem parallel zur Kante schwingenden Lichtvektor (also zur Kante senkrechter Polarisationsebene) entspricht.

Da bei parallelem Licht (ebenen Wellen) elektrischer und magnetischer Vektor durch einfache Vertauschung der konstanten Amplitudenvektoren ineinander übergehen, genügt es, einen der beiden Fälle zu behandeln, da der andere durch Vertauschung der Rollen von magnetischem und elektrischem Vektor daraus hervorgeht.

Wir entscheiden uns im folgenden für den zweiten Fall: Der elektrische Vektor des einfallenden Lichts sei also parallel zur Kante. Wir wollen wieder wie in A, VI, annehmen, daß die Halbebene die Ebene $y = 0$, $x > 0$ sei und führen in der zur Kante senkrechten $x\,y$-Ebene ein Polarkoordinatensystem

$$x = \varrho \cos \varphi, \qquad y = \varrho \sin \varphi$$

ein.

1) Natürlich müssen die 6 Felder so gewählt sein, daß sie sämtlich die Schwingungsgleichung befriedigen.

Dann ist das einfallende Feld nach unseren Voraussetzungen im Aufpunkte P gegeben durch:

$$\mathfrak{E}_x^0 = \mathfrak{E}_y^0 = 0, \qquad \mathfrak{E}_z^0 = e^{ik(x_P \cos\varphi_L + y_P \sin\varphi_L)} = e^{ik\varrho_P \cos\vartheta},$$

$$\mathfrak{H}_x^0 = -\sin\varphi_L e^{ik\varrho_P\cos\vartheta}, \quad \mathfrak{H}_y^0 = \cos\varphi_L e^{ik\varrho_P\cos\vartheta}, \quad \mathfrak{H}_z^0 = 0.$$

Hier ist φ_L der Winkel zwischen x-Achse und der Richtung nach dem Lichtpunkt L hin, ϑ bedeutet wieder (Fig. 1):

$$\vartheta = \varphi_L - \varphi_P.$$

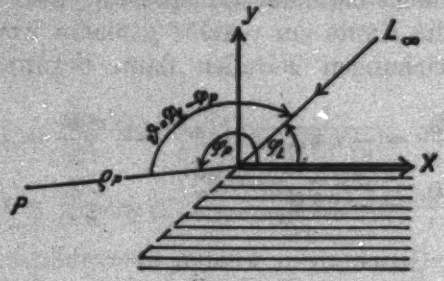


Fig. 1.

9. Die Kirchhoffsche Lösung für die schwarze Halbebene.

Nunmehr liefern die Formeln (24a), wenn in den Linienintegralen die Substitution

$$z_Q - z_P = \varrho_P \sinh b$$

gemacht wird, wo z_Q sowohl wie b von $-\infty$ bis $+\infty$ laufen:

$$(25)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_z(P) = \mathfrak{E}_z^*(P) + \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_0^\infty db\, \frac{\sin\vartheta}{\cosh b + \cos\vartheta}\, e^{-ik\varrho_P\cosh b}, \\ \begin{Bmatrix}\mathfrak{H}_x(P)\\ \mathfrak{H}_y(P)\end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix}\mathfrak{H}_x^*(P)\\ \mathfrak{H}_y^*(P)\end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix}-\sin\varphi_L\\ \cos\varphi_L\end{Bmatrix}\frac{1}{2\pi}\times \\ \qquad\qquad \displaystyle\int_0^\infty db\, \frac{\sin\vartheta}{\cosh b + \cos\vartheta}\, e^{-ik\varrho_P\cosh b} \\ \qquad + \begin{Bmatrix}-\cos\varphi_L\\ -\sin\varphi_L\end{Bmatrix}\frac{1}{2\pi}\displaystyle\int_0^\infty db\, e^{-ik\varrho_P\cosh b} \\ \qquad + \begin{Bmatrix}\cos\varphi_P\\ \sin\varphi_P\end{Bmatrix}\frac{1}{2\pi}\displaystyle\int_0^\infty db\cosh b\cdot e^{-ik\varrho_P\cosh b}, \end{cases}$$

wo wieder im „Licht“:

$$\mathfrak{E}_x^*(P) = \mathfrak{E}_x^0(P) = e^{ik\varrho_P \cos\vartheta},$$
$$\mathfrak{H}_x^*(P) = \mathfrak{H}_x^0(P) = -\sin\varphi_L e^{ik\varrho_P \cos\vartheta},$$
$$\mathfrak{H}_y^*(P) = \mathfrak{H}_y^0(P) = \cos\varphi_L e^{ik\varrho_P \cos\vartheta},$$

im „Schatten“:

$$\mathfrak{E}_x^*(P) = \mathfrak{H}_x^*(P) = \mathfrak{H}_y^*(P) = 0.$$

Man beachte, daß hier überall der Zeitfaktor

$$e^{ikct}$$

unterdrückt ist und daß von den angeschriebenen komplexen Werten der reelle Teil zu nehmen ist.

Man beachte ferner, daß die in $\mathfrak{H}_x$ bzw. $\mathfrak{H}_y$ auftretenden Linienintegrale

$$\int_0^\infty db\, e^{-ik\varrho_P \cosh b} \quad \text{bzw.} \quad \int_0^\infty db \cosh b\, e^{-ik\varrho_P \cosh b}$$

eigentlich divergieren. Bezieht man sich aber auf die Formeln (24a) und vergleicht mit (24), so sieht man, daß es sich ursprünglich um Integrale von z. B. folgender Form handelt:

$$\frac{1}{4\pi}\oint [d\mathfrak{s}_Q \mathfrak{H}_Q^0] \frac{e^{-ikr_{PQ}}}{r_{PQ}} = -\frac{ik}{16\pi^2}\oint \left[d\mathfrak{s}_Q \left[\frac{\mathfrak{r}_{LQ}}{r_{LQ}}\mathfrak{k}\right]\right] \frac{e^{-ik(r_{LQ}+r_{PQ})}}{r_{LQ}\, r_{PQ}} \times \left(ik + \frac{1}{r_{LQ}}\right),$$

wo

$$\frac{\mathfrak{r}_{LQ}}{r_{LQ}} = \operatorname{grad}_Q r_{LQ} = \frac{\mathfrak{R}_Q - \mathfrak{R}_L}{r_{LQ}}$$

und $\mathfrak{R}_Q$ bzw. $\mathfrak{R}_L$ die vom Ursprung der Koordinaten nach Q bzw. L hingezogenen Radienvektoren bedeuten. Hieraus wird für $\lim L \to \infty$ und

$$\lim \frac{\mathfrak{R}_L}{R_L} = -\mathfrak{f}, \quad \text{ferner} \quad \frac{k^2}{4\pi}\{\mathfrak{k} - \mathfrak{f}(\mathfrak{k}\mathfrak{f})\} = \mathfrak{A}, \quad \text{endlich}^1)$$

$$\lim \frac{e^{-ikr_{LQ}}}{r_{LQ}} \to \frac{e^{-ikR_L} e^{-ik(\mathfrak{R}_Q \mathfrak{f})}}{R_L}$$

der Ausdruck:

$$\frac{1}{4\pi}\oint (d\mathfrak{s}_Q [\mathfrak{f}\,\mathfrak{A}]) \frac{e^{-ikR_L} e^{-ik(\mathfrak{R}_Q \mathfrak{f})}}{R_L} \frac{e^{-ikr_{PQ}}}{r_{PQ}}$$

---

1) wegen $r_{LQ}^2 = R_L^2 + R_Q^2 = 2(\mathfrak{R}_L \mathfrak{R}_Q)$ und $\lim_{L\to\infty} r_{LQ} \to R_L + (\mathfrak{R}_Q \mathfrak{f})$ + Glieder mit $1/R_L$.

+ Glieder höherer Ordnung in $1/R_L$. Es ist also der Faktor $\frac{e^{-ikR_L}}{R_L}$, der in (24a) weggelassen wurde, was die scheinbare Divergenz der obigen Integrale hervorruft. Denn die ursprünglichen Integrale sind konvergent; z. B. läßt sich das obige Integral auf

$$\int |d\mathfrak{z}_Q| \frac{e^{-ik(r_{LQ}+r_{PQ})}}{r_{LQ}\, r_{PQ}}$$

zurückführen, welches ersichtlich konvergiert, auch wenn als Randlinie die unendlich lange z-Achse genommen wird. Man setze z. B.

$$|d\mathfrak{z}_Q| = dz_Q, \quad r_{LQ}^2 = \varrho_L^2 + (z_Q - z_L)^2, \quad r_{PQ}^2 = \varrho_P^2 + (z_Q - z_P)^2,$$

ferner

$$\varrho_L \varrho_P e^b = (r_{LQ} - z_L + z_Q)(r_{PQ} - z_P + z_Q),$$

wodurch man erhält

$$\int_{-\infty}^{\infty} db \frac{e^{-ik(r_{LQ}+r_{PQ})}}{r_{LQ}+r_{PQ}} = \int_{-\infty}^{\infty} db \frac{e^{-ik\sqrt{\ldots\ldots}}}{\sqrt{\varrho_L^2 + \varrho_P^2 + 2\varrho_L \varrho_P \cosh b + (z_L - z_P)^2}}.$$

Hieraus erhält man durch $\lim \varrho_L \to \infty$ bei endlich bleibendem z_L

$$\int_{-\infty}^{\infty} db \frac{e^{-ik(\varrho_L + \varrho_P \cosh b + \ldots)}}{\varrho_L}(1 + \ldots),$$

wo Glieder mit $1/\varrho_L$ und höherer Ordnung weggelassen sind. Die vorhin aufgetretene Divergenz ist also nur scheinbar.

Um diese scheinbare Divergenz zu beseitigen, genügt es, in der üblichen Weise einen Konvergenzfaktor hinzuzufügen, indem man zu ϱ_P einen imaginären Teil $-i\sigma_P$, wo $\sigma_P > 0$, aber sonst beliebig klein ist, addiert. In diesem Fall erhalten die Integrale

$$\int_0^{\infty} db\, e^{-ik(\varrho_P - i\sigma_P)\cosh b} = \frac{\pi}{2i} H_0^{(2)}(k[\varrho_P - i\sigma_P]),$$

$$\int_0^{\infty} db\, e^{-ik(\varrho_P - i\sigma_P)\cosh b} \cosh b = -\frac{\pi}{2} H_1^{(2)}[k(\varrho_P - i\sigma_P)]$$

einen wohlbekannten Sinn.[1]) Sie werden bis auf konstante Faktoren gleich den Hankelschen Zylinderfunktionen zweiter

1) Vgl. Jahnke-Emde, Funktionentafeln. Leipzig 1909, S. 170.

Art Nullter bzw. erster Ordnung des komplexen Arguments $k(\varrho_P - i\sigma_P)$.

Geht man nunmehr zur Grenze $\sigma_P \to 0$ über, so erkennt man durch stetige Fortsetzung, daß man statt (25) erhält:

$$(25a)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_z(P) = \mathfrak{E}_z^*(P) + u^B(P), \\ \mathfrak{H}_x(P) = \mathfrak{H}_x^*(P) - u^B(P)\sin\varphi_L - \cos\varphi_L \frac{1}{4i} H_0^{(2)}(k\varrho_P) \\ \qquad\qquad - \cos\varphi_P \frac{1}{4} H_1^{(2)}(k\varrho_P), \\ \mathfrak{H}_y(P) = \mathfrak{H}_y^*(P) + u^B(P)\cos\varphi_L - \sin\varphi_L \frac{1}{4i} H_0^{(2)}(k\varrho_P) \\ \qquad\qquad - \sin\varphi_P \frac{1}{4} H_1^{(2)}(k\varrho_P), \end{cases}$$

wo im „Licht", d. i. für $-\pi < \vartheta < \pi$

$$\mathfrak{E}_z^*(P) = u^0(P), \quad \mathfrak{H}_x^*(P) = -u^0(P)\sin\varphi_L,$$
$$\mathfrak{H}_y^*(P) = u^0(P)\cos\varphi_L,$$

während sie im „Schatten", d. i. für $|\vartheta| > \pi$ Null sind. Hierbei bedeuten:

$$u^0(P) = e^{ik\varrho_P\cos\vartheta},$$

$$u^B(P) = \frac{1}{2\pi}\int_0^\infty db\, \frac{\sin\vartheta}{\cosh b + \cos\vartheta} e^{-ik\varrho_P\cosh b}.$$

Es empfiehlt sich, zu Zylinderkoordinaten überzugehen:

$$\mathfrak{H}_\varrho = \mathfrak{H}_x\cos\varphi_P + \mathfrak{H}_y\sin\varphi_P,$$
$$\mathfrak{H}_\varphi = -\mathfrak{H}_x\sin\varphi_P + \mathfrak{H}_y\cos\varphi_P.$$

Man erhält:

$$(25b)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_z = u^* + u^B, \\ \mathfrak{H}_\varrho = -(u^* + u^B)\sin\vartheta \\ \qquad\qquad + \frac{i}{4} H_0^{(2)}(k\varrho_P)\cos\vartheta - \frac{1}{4} H_1^{(2)}(k\varrho_P) \\ H_\varphi = +(u^* + u^B)\cos\vartheta + \frac{i}{4} H_0^{(2)}(k\varrho_P)\sin\vartheta, \end{cases}$$

wo $u^* = u^0$ für $|\vartheta| < \pi$ und $= 0$ für $|\vartheta| > \pi$.

Von diesen Formeln werden wir zwei Auswertungen geben, eine für großes $k\varrho_P$, d. h. für Entfernungen des Aufpunkts P von der beugenden Kante, die groß gegen die Wellenlänge λ

sind, und eine für sehr kleines ϱ_P, d. h. für einen in die Kante hineinrückenden Aufpunkt.

1. *Große Entfernungen* ($k\varrho_P \to \infty$):

Mit Hilfe der Beziehung:

$$\frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial \varrho} = ik\mathfrak{H}_\varphi$$

leitet man die Differentialgleichung ab:

$$\frac{\partial u^B}{\partial (k\varrho)} = i\cos\vartheta\, u^B - \frac{1}{4} H_0^{(2)}(k\varrho)\sin\vartheta,$$

woraus die Integraldarstellung folgt:

$$u^B = \frac{\sin\vartheta}{4}\int_{k\varrho}^{\infty} d\zeta\, H_0^{(2)}(\zeta)\, e^{i(k\varrho-\zeta)\cos\vartheta}.$$

Setzt man hier $H_0^{(2)}(\zeta)$ die für große ζ gültige semikonvergente Entwicklung ein (Jahnke-Emde, a. a. O., S. 99)

$$H_0^{(2)}(\zeta) = -\frac{1}{\pi} e^{-i(\zeta-\pi/4)}\sqrt{\frac{2\pi}{\zeta}}\left\{-1 - \frac{i}{8\zeta} + \frac{9}{128\zeta^2}\cdots\right\},$$

so erhält man eine semikonvergente Entwicklung

$$u^B = \frac{1}{4\pi} e^{-i(k\varrho+\pi/4)}\sqrt{\frac{2\pi}{k\varrho}}\,\mathrm{tg}\frac{\vartheta}{2}\left\{1 + \frac{i}{8k\varrho}\left[1 + \frac{2}{\cos^2\vartheta/2}\right]\right.$$
$$\left. - \frac{9}{128k^2\varrho^2}\left[1 + \frac{4}{3\cos^2\vartheta/2} + \frac{8}{3\cos^4\vartheta/2}\right] + \cdots\right\},$$

gültig *außerhalb* eines gewissen Bereiches $2k\varrho\cos^2\vartheta/2 \leqq \varepsilon$, wo ε eine kleine positive Größe ist.

Dieser Bereich umgibt die Schattengrenze in Form einer schmalen Parabel (vgl. den analogen Bereich bei Sommerfeld, Math. Ann. 47. 368. 1896).

Nimmt man noch die semikonvergente Entwicklung

$$H_1^{(2)}(k\varrho) = \frac{1}{\pi} e^{-i(k\varrho+\pi/4)}\sqrt{\frac{2\pi}{k\varrho}}\left\{-1 + \frac{3i}{8k\varrho} - \frac{15}{128k^2\varrho^2} + \cdots\right\}$$

hinzu, so erhält man schließlich bei Berücksichtigung des Zeitfaktors $e^{-ikct} = e^{i\nu t}$ folgende reelle Grenzwerte für $k\varrho \to \infty$:

$$(26)\ ^{1})\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_z = u^* + \frac{1}{4\pi}\sqrt{\frac{2\pi}{k\varrho}}\,\mathrm{tg}\,\frac{\vartheta}{2}\left\{\cos\left(vt - k\varrho - \frac{\pi}{4}\right)\right. \\ \qquad \left. - \frac{1}{8k\varrho}\sin\left(vt - k\varrho - \frac{\pi}{4}\right)\times\left[1 + \frac{2}{\cos^2\vartheta/2}\right] + \cdots\right\}, \\ \mathfrak{H}_\varrho = -u^*\sin\vartheta + \frac{1}{4\pi}\sqrt{\frac{2\pi}{k\varrho}}\left\{\cos\left(vt - k\varrho - \frac{\pi}{4}\right)\right. \\ \qquad \left. + \frac{1}{2k\varrho}\sin\left(vt - k\varrho - \frac{\pi}{4}\right)\frac{1}{\cos^2\vartheta/2} + \cdots\right\}, \\ \mathfrak{H}_\varphi = u^*\cos\vartheta + \frac{1}{4\pi}\sqrt{\frac{2\pi}{k\varrho}}\,\mathrm{tg}\,\frac{\vartheta}{2}\left\{-\cos\left(vt - k\varrho - \frac{\pi}{4}\right)\right. \\ \qquad \left. + \frac{1}{8k\varrho}\sin\left(vt - k\varrho - \frac{\pi}{4}\right)\times\left[\frac{2}{\cos^2\vartheta/2} - 3\right] + \cdots\right\}. \end{cases}$$

u^* bedeutet hier $\cos(v\,t + k\,\varrho\cos\vartheta)$ für $|\,\vartheta\,| < \pi$ und Null für $|\,\vartheta\,| > \pi$; der Index P bei ϱ ist weggelassen. Die Entwicklung ist nur bis zu Gliedern $1/(k\varrho)^{3/2}$ geführt.

Das wesentlichste Resultat ist, daß im Schatten ($|\,\vartheta\,| > \pi$) die radiale Komponente des Feldes klein wird von der Ordnung $1/(k\varrho)^{3/2}$ im Gegensatz zu den beiden anderen Komponenten, die wie $1/(k\varrho)^{1/2}$ gehen. Hierauf beruht es, daß keine zirkulatorische Energieströmung um die beugende Kante stattfindet, daß mithin der Schirm wirklich schwarz ist (vgl. weiter unten Nr. 11).

Über den scharfen Abfall der Amplitude von $\mathfrak{E}_z$ im Schatten vgl. A, Nr. 29.

Die Formeln (26) gelten für $\perp$ zur Kante polarisiertes Licht. Ganz genau dieselben Formeln erhält man für parallel zur Kante polarisiertes Licht, wenn man $\mathfrak{E}_z$ bzw. $\mathfrak{H}_\varrho$ bzw. $\mathfrak{H}_\varphi$ mit $\mathfrak{H}_z$ bzw. $-\mathfrak{E}_\varrho$ bzw. $-\mathfrak{E}_\varphi$ vertauscht. Hieraus folgt, daß der Polarisationszustand des Lichtes durch die Beugung ungeändert bleibt, oder: das am schwarzen Schirm gebeugte natürliche Licht ist unpolarisiert.

Wünscht man die Werte des Feldes an der Schattengrenze $\vartheta = -\pi$ zu kennen, so hat man dortselbst[2])

$$u^* + u^B = \tfrac{1}{2}u^0 = \tfrac{1}{2}\cos(v\,t - k\,\varrho),$$

---

1) Berücksichtigt man in (26) nur die Glieder mit $1/\sqrt{k\,\varrho}$ (die Beugungswelle für große Entfernungen von der Kante), so erhält man einen interessanten Typus von bisher unbekannten Lösungen der Maxwellschen Gleichungen. Über dessen Deutung vgl. die vorläufige Mitteilung des Verf.s in Wien. Ber. 129. 1920.

2) Vgl. die unter 2. folgende Reihenentwicklung für u^B.

mithin:

$$(26\,a)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_z = \frac{1}{2}\cos(\nu t - k\varrho), \\ \mathfrak{H}_\varrho = -\frac{i}{4} H_0^{(2)}(k\varrho) - \frac{1}{4} H_1^{(2)}(k\varrho) = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{2\pi}{k\varrho}} \\ \qquad \left\{\cos\left(\nu t - k\varrho - \frac{\pi}{4}\right) + \frac{1}{8k\varrho}\sin\left(\nu t - k\varrho - \frac{\pi}{4}\right) + \ldots\right\}, \\ \mathfrak{H}_\varphi = -\frac{1}{2}\cos(\nu t - k\varrho). \end{cases}$$

Die radiale Komponente ist hier von der Ordnung $1/(k\varrho)^{1/2}$, die beiden anderen Komponenten rühren vom einfallenden Lichte her, dessen Amplitude allerdings an der Schattengrenze auf die Hälfte herabgesetzt ist. Mithin findet (wegen der Ordnung von $\mathfrak{H}_\varrho$) eine schwache zirkulatorische Energieströmung senkrecht zur Schattengrenze statt.

Untersucht man endlich die Verhältnisse an der Schattengrenze des nichtphysikalischen Raumes $\vartheta = +\pi$, so erinnere man sich (A, Nr. 11), daß dortselbst eine *Unstetigkeit* stattfindet.

Im „Licht" $\vartheta = \pi - 0$:

$$u^* + u^B = \frac{3}{2} u^0 = \frac{3}{2}\cos(\nu t - k\varrho).$$

Im „Schatten" $\vartheta = \pi + 0$:

$$u^* + u^B = -\frac{1}{2} u^0 = -\frac{1}{2}\cos(\nu t - k\varrho).$$

Somit für $\vartheta = \pi - 0$:

$$(26\,b)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_z = \frac{3}{2}\cos(\nu t - k\varrho), \\ \mathfrak{H}_\varrho = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{2\pi}{k\varrho}}\left\{\cos\left(\nu t - k\varrho - \frac{\pi}{4}\right)\right. \\ \qquad \left. + \frac{1}{8k\varrho}\sin\left(\nu t - k\varrho - \frac{\pi}{4}\right) + \ldots\right\}, \\ \mathfrak{H}_\varphi = -\frac{3}{2}\cos(\nu t - k\varrho), \end{cases}$$

und für $\vartheta = \pi + 0$:

$$(26\,c)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_z = -\frac{1}{2}\cos(\nu t - k\varrho), \\ \mathfrak{H}_\varrho = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{2\pi}{k\varrho}}\left\{\cos\left(\nu t - k\varrho - \frac{\pi}{4}\right)\right. \\ \qquad\qquad \left. + \frac{1}{8k\varrho}\sin\left(\nu t - k\varrho - \frac{\pi}{4}\right) + \dots\right\}, \\ \mathfrak{H}_\varphi = +\frac{1}{2}\cos(\nu t - k\varrho). \end{cases}$$

2. *In der Kante* ($\varrho_P \sim 0$):

Aus der Differentialgleichung

$$\frac{\partial u^B}{\partial(k\varrho)} = i\cos\vartheta\, u^B - \frac{1}{4}\sin\vartheta\, H_0^{(2)}(k\varrho)$$

und der Entwicklung

$$H_0^{(2)}(k\varrho) = \left(1 - \frac{2i}{\pi}\ln\gamma\frac{k\varrho}{2}\right)J_0(k\varrho) + \frac{2i}{\pi}P_0(k\varrho),$$

wo

$$J_0(k\varrho) = 1 - \left(\frac{k\varrho}{2}\right)^2 + \frac{1}{(2!)^2}\left(\frac{k\varrho}{2}\right)^4 - \dots,$$

$$P_0(k\varrho) = -\left(\frac{k\varrho}{2}\right)^2 + \frac{1}{(2!)^2}\left(\frac{k\varrho}{2}\right)^4\left(1 + \frac{1}{2}\right) + \dots,$$

$$\ln\gamma = 0{,}57722,$$

leitet man ab:

$$u^B = u^B(0)\,e^{ik\varrho\cos\vartheta} + i\sin\vartheta\left\{k\varrho\left(\ln\frac{\gamma i}{2} - 1\right) + \frac{(k\varrho)^3}{2}i\cos\vartheta\left(\ln\frac{\gamma i}{2} - 1 - \frac{1}{2}\right) + \dots\right\} + i\sin\vartheta\ln(k\varrho)\left\{k\varrho + \frac{(k\varrho)^2}{2}i\cos\vartheta + \dots\right\},$$

wo

$$u^B(0) = \frac{1}{2\pi}\int_0^\infty db\,\frac{\sin\vartheta}{\cosh b + \cos\vartheta} = \frac{\vartheta + 2\pi}{2\pi} \qquad -3\pi < \vartheta < -\pi,$$

$$= \frac{\vartheta}{2\pi} \qquad -\pi < \vartheta < \pi,$$

$$= \frac{\vartheta - 2\pi}{2\pi} \qquad \pi < \vartheta < 3\pi.$$

Somit wird mit $u^* = \cos \nu t$ oder $= 0$:

$$
(27)\quad \begin{cases}
\mathfrak{E}_z = u^* + u^B(0)\cos\nu t - \sin\vartheta\, k\varrho \ln(k\varrho)\sin\nu t + \ldots, \\
\mathfrak{H}_\varrho = -\sin\vartheta\cdot\{u^* + u^B(0)\cos\nu t - \sin\vartheta\, k\varrho \ln k\varrho \sin\nu t + \ldots\} \\
\qquad + \cos\vartheta\left\{\cos\nu t\cdot\frac{1}{2\pi}\ln\frac{\gamma k\varrho}{2} - \sin\nu t\cdot\frac{1}{4} + \ldots\right\} \\
\qquad - \frac{1}{2\pi}\left\{\sin\nu t\cdot\left(-\frac{1}{k\varrho} + \frac{k\varrho}{2}\ln\frac{\gamma k\varrho}{2}\right) + \ldots\right\}, \\
\mathfrak{H}_\varphi = \cos\vartheta\{u^* + u^B(0)\cos\nu t - \sin\vartheta\, k\varrho \ln k\varrho \sin\nu t + \ldots\} \\
\qquad + \sin\vartheta\left\{\cos\nu t\cdot\frac{1}{2\pi}\ln\frac{\gamma k\varrho}{2} - \sin\nu t\cdot\frac{1}{4} + \ldots\right\},
\end{cases}
$$

wobei Gebrauch gemacht ist von der Entwicklung:

$$
H_1^{(2)}(k\varrho) = \left(1 - \frac{2i}{\pi}\ln\frac{\gamma k\varrho}{2}\right)J_1(k\varrho) + \frac{2i}{\pi}P_1(k\varrho),
$$

$$
J_1(k\varrho) = \frac{k\varrho}{2} - \frac{1}{1!\,2!}\left(\frac{k\varrho}{2}\right)^3 + \ldots,
$$

$$
P_1(k\varrho) = \frac{1}{k\varrho} + \frac{1}{4}k\varrho - \frac{5}{8}\left(\frac{k\varrho}{2}\right)^3 + \ldots
$$

Die Entwicklung von $\mathfrak{E}_z$ ist geführt bis ausschließlich Glieder $(k\varrho)^2 \ln k\varrho$ usw. bzw. $k\varrho$ usw.; beibehalten ist das am schwächsten verschwindende Glied $(k\varrho)\ln k\varrho$. $\mathfrak{E}_z$ selbst ist endlich, jedoch unstetig in der Kante wie $u^B(0)$.

Die Entwicklung von $H_0^{(2)}(k\varrho)$ in $\mathfrak{H}_\varrho$ bzw. $\mathfrak{H}_\varphi$ enthält das *unendlich werdende* Glied $\ln k\varrho$ und das konstante Glied; weggelassen sind Glieder $(k\varrho)^2 \ln k\varrho$ usw. bzw. $k\varrho$ usw.

Die Entwicklung von $H_1^{(2)}(k\varrho)$ in $\mathfrak{H}_\varrho$ enthält das *unendlich werdende* Glied $1/k\varrho$ und das am schwächsten verschwindende Glied $k\varrho \ln k\varrho$; weggelassen sind $(k\varrho)^2 \ln k\varrho$ usw. bzw. $k\varrho$ usw.

Es werden somit, wie vorauszusehen war, $\mathfrak{H}_\varrho$ bzw. $\mathfrak{H}_\varphi$ in der Kante unendlich wie $1/\varrho$ bzw. $\ln\varrho$ für $\varrho \to 0$; überdies sind sie daselbst unstetig.

10. Die Sommerfeld-Voigtsche zweiwertige Lösung für die schwarze Halbebene.

Um getreu der in Nr. 8 (gegen Schluß) skizzierten Umgruppierung des elektromagnetischen Sprungwertproblems für die Schattengrenze zu verfahren, müßten wir, wenn wir das Sommerfeldsche Analogon zur Kirchhoffschen Lösung

suchen, wieder die zweiwertige „Grundlösung" des Riemannschen Doppelraums für die schwarze Halbebene aufsuchen, welche an Stelle der einwertigen Kirchhoffschen „Grundlösung" der Wellengleichung

$$u^0 = \frac{e^{-ikr}}{r}$$

zu treten hat, sonach das Paar Hertzscher Vektoren $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$ aus den an der physikalischen bzw. nichtphysikalischen Schattengrenze nach Sommerfeld in antisymmetrischer Weise vorzuschreibenden Diskontinuitäten der tangentiellen Feldkomponenten mit Hilfe dieser Grundlösung aufbauen und daraus in bekannter Weise das Feld ableiten.

Wir ziehen es zur Abkürzung vor, die von Voigt aufgestellte fertige Lösung zu übernehmen und unterdrücken die Identifizierung derselben mit der aus der eben skizzierten Methode entspringenden Lösung. Danach wird[1]) im Falle senkrecht zur Kante polarisierten (einfallenden) Lichts in unseren Bezeichnungen:

$$\mathfrak{E}_z = u^* + v^B_{(2)},$$

$$\mathfrak{H}_x = -\frac{1}{ik}\frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial y}, \qquad \mathfrak{H}_y = +\frac{1}{ik}\frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial x},$$

wobei

$$v^B_{(2)} = -\frac{1}{\pi}\int_0^\infty db\, e^{-ik\varrho\cosh b}\,\frac{\cos\frac{\vartheta}{2}\cosh\frac{b}{2}}{\cosh b + \cos\vartheta}.$$

Man bestätigt leicht die Differentialgleichung:

$$\frac{\partial v^B_{(2)}}{\partial(k\varrho)} = i\cos\vartheta\, v^B_{(2)} + \frac{\cos\frac{\vartheta}{2}}{2\sqrt{i}}\, H^{(2)}_{1/2}(k\varrho),$$

wo[2])

$$H_{1/2}(k\varrho) = \frac{2i\sqrt{i}}{\pi}\int_0^\infty db\, e^{-ik\varrho\cosh b}\cosh\frac{b}{2} = \frac{i}{2}\sqrt{\frac{2\pi}{k\varrho}}\, e^{-ik\varrho}$$

die Hankelsche Zylinderfunktion zweiter Art der Ordnung $1/2$ bedeutet. (Über die Hinzufügung eines Konvergenzfaktors

---

1) A. Wiegrefe, Dissertation. Leipzig 1912. S. 10, a) oder Ann. d. Phys. 39. S. 449. 1912.

2) Jahnke-Emde, a. a. O. S. 170 bzw. S. 95.

unter dem Integral durch Addition von $-i\sigma$ zu ϱ mit $\sigma > 0$ und $\lim \sigma \to 0$ vgl. vorhin.) Ebenso erhält man:

$$-\frac{1}{k\varrho}\frac{\partial v^B_{(2)}}{\partial \varphi} = +\frac{\partial v^B_{(2)}}{\partial \vartheta} = -i\sin\vartheta\, v^B_{(2)} - \frac{\sin\vartheta/2}{2\sqrt{i}} H^{(2)}_{1/2}(k\varrho).$$

Somit wird in Zylinderkoordinaten:

$$(28)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_z = u^* + v^B_{(2)}, \\ \mathfrak{H}_\varrho = -(u^* + v^B_{(2)})\sin\vartheta + \dfrac{\sqrt{i}}{2} H^{(2)}_{1/2}(k\varrho)\sin\dfrac{\vartheta}{2}, \\ \mathfrak{H}_\varphi = +(u^* + v^B_{(2)})\cos\vartheta - \dfrac{\sqrt{i}}{2} H^{(2)}_{1/2}(k\varrho)\cos\dfrac{\vartheta}{2}. \end{cases}$$

Wir geben wieder 2 Auswertungen für großes $k\varrho$ bzw. für $\varrho \sim 0$.

1. *Große Entfernungen* $(k\varrho \to \infty)$:

Aus der obigen Differentialgleichung für $v^B_{(2)}$ hat man

$$v^B_{(2)} = -\frac{\cos\frac{\vartheta}{2}}{2\sqrt{i}} \int_{k\varrho}^{\infty} d\zeta\, e^{i(k\varrho - \zeta)\cos\vartheta} H^{(2)}_{1/2}(\zeta)$$

und hieraus außerhalb eines Bereichs

$$2k\varrho\cos^2\vartheta/2 \leqq \varepsilon$$

die semikonvergente Entwicklung:

$$v^B_{(2)} = -\frac{1}{4\pi} e^{-i(k\varrho + \pi/4)} \sqrt{\frac{2\pi}{k\varrho}} \frac{1}{\cos\vartheta/2}\left\{1 + \frac{i}{4k\varrho}\frac{1}{\cos^2\vartheta/2} + \cdots\right\}.$$

Somit schließlich:

$$(28a)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_z = u^* - \dfrac{1}{4\pi}\sqrt{\dfrac{2\pi}{k\varrho}}\dfrac{1}{\cos\vartheta/2}\left\{\cos\left(vt - k\varrho - \dfrac{\pi}{4}\right)\right. \\ \qquad\qquad \left. - \dfrac{1}{4k\varrho}\sin\left(vt - k\varrho - \dfrac{\pi}{4}\right)\dfrac{1}{\cos^2\vartheta/2} + \cdots\right\}, \\ \mathfrak{H}_\varrho = -u^*\sin\vartheta - \dfrac{1}{4\pi}\sqrt{\dfrac{2\pi}{k\varrho}}\left\{\cos\right. \\ \qquad\qquad \left. + \dfrac{1}{2k\varrho}\sin\left(vt - k\varrho - \dfrac{\pi}{4}\right)\dfrac{\sin\vartheta/2}{\cos^2\vartheta/2} + \cdots\right\}, \\ \mathfrak{H}_\varphi = u^*\cos\vartheta \cdot \dfrac{1}{4\pi}\sqrt{\dfrac{2\pi}{k\varrho}}\dfrac{1}{\cos\vartheta/2}\left\{-\cos\left(vt - k\varrho - \dfrac{\pi}{4}\right)\right. \\ \qquad\qquad \left. - \dfrac{1}{4k\varrho}\sin\left(vt - k\varrho - \dfrac{\pi}{4}\right)\dfrac{\cos\vartheta}{\cos^2\vartheta/2} + \cdots\right\}, \end{cases}$$

wo $u^* = \cos(vt + k\varrho\cos\vartheta)$ für $|\vartheta| < \pi$ und $= \Theta$ für $|\vartheta| > \pi$.

Wieder bemerkt man das Verschwinden der radialen Komponente des Feldes von höherer Ordnung im Gegensatz zu den beiden anderen Komponenten im Schatten. Der Zusammenhang mit der Schwärze des Schirms (Wegfall einer zirkulatorischen Energieströmung) wird in Nr. 11 erörtert werden.

Über den zu schwachen Abfall der Amplitude $\mathfrak{E}_z$ im Schatten vgl. A, Nr. 29, im Gegensatz zur Kirchhoffschen Lösung.

Ganz analoge Formeln erhält man für parallel zur Kante polarisiertes Licht, wenn man nur $\mathfrak{E}_z$ bzw. $\mathfrak{H}_\varrho$ bzw. $\mathfrak{H}_\varphi$ mit $\mathfrak{H}_z$ bzw. $-\mathfrak{E}_\varrho$ bzw. $-\mathfrak{E}_\varphi$ vertauscht. Hieraus folgt, daß am schwarzen Schirm gebeugtes natürliches Licht unpolarisiert bleibt.

An der Schattengrenze, und zwar im Gegensatz zur Kirchhoffschen Lösung sowohl an der des physikalischen Raums $\vartheta = -\pi$ als an der des nichtphysikalischen Raums $\vartheta = \pi$, hat man Stetigkeit der Gesamtfunktion

$$u^* + v^B_{(2)} = \tfrac{1}{2} u^0 = \tfrac{1}{2} \cos(\nu t - k\varrho). \quad [1])$$

Somit:

$$(28\,\mathrm{b}) \begin{cases} \mathfrak{E}_z = \frac{1}{2} \cos(\nu t - k\varrho), \\ \mathfrak{H}_\varrho = \frac{1}{2} \cos(\nu t - k\varrho) \pm \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2\pi}{k\varrho}} \cos\left(\nu t - k\varrho - \frac{\pi}{4}\right) \\ \mathfrak{H}_\varphi = -\frac{1}{2} \cos(\nu t - k\varrho). \end{cases} \quad \text{für } \vartheta = \mp\pi,$$

Die radiale Komponente verschwindet hier von geringerer Größenordnung (Existenz einer zirkulatorischen Energieströmung senkrecht zur Schattengrenze). Die beiden anderen Komponenten rühren vom einfallenden Licht her, dessen Amplitude wieder auf die Hälfte herabgesetzt ist. Man beachte die fast völlige Übereinstimmung der Kirchhoffschen Werte (26a) und der Sommerfeldschen (28b) an der Schattengrenze $\vartheta = -\pi$ des physikalischen Raums.

2. *In der Kante* ($\varrho \sim 0$).

Mit Hilfe der Differentialgleichung

$$\frac{\partial v^B_{(2)}}{\partial (k\varrho)} = i \cos\vartheta \, v^B_{(2)} + \frac{\cos\frac{\vartheta}{2}}{2\sqrt{i}} H^{(2)}_{1/3}(k\varrho)$$

1) Vgl. die Entwicklung für $v^B_{(2)}$ unter 2.

erhält man leicht die Entwicklung:

$$v^B_{(2)} = v^B_{(2)}(0)\, e^{ik\varrho\cos\vartheta} + 2\cos\frac{\vartheta}{2}\sqrt{\frac{2ik\varrho}{\pi}}\left\{1+\frac{ik\varrho}{3}(2\cos\vartheta-1)+\ldots\right\},$$

wo

$$v^B_{(2)}(0) = -\frac{1}{\pi}\int_0^\infty db\,\frac{\cosh\frac{b}{2}\cos\frac{\vartheta}{2}}{\cosh b+\cos\vartheta} = \mp\frac{1}{2} \quad \text{für } \cos\frac{\vartheta}{2}\gtrless 0.$$

Somit wird mit $u^* = \cos\nu t$ oder $=0$:

$$(29)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_z = -u^* + v^B_{(2)}(0)\cos\nu t + \\ \qquad\qquad 2\cos\frac{\vartheta}{2}\sqrt{\frac{2k\varrho}{\pi}}\cos\left(\nu t+\frac{\pi}{4}\right)+\ldots, \\ \mathfrak{H}_\varrho = -\left(u^* + v^B_{(2)}(0)\cos\nu t\right)\sin\vartheta \\ \qquad\qquad -2\cos\frac{\vartheta}{2}\sin\vartheta\sqrt{\frac{3k\varrho}{\pi}}\cos\left(\nu t+\frac{\pi}{4}\right)+\ldots \\ \qquad\qquad -\frac{1}{2\pi}\sin\frac{\vartheta}{2}\sqrt{\frac{2\pi}{k\varrho}}\sin\left(\nu t+\frac{\pi}{4}\right), \\ \mathfrak{H}_\varphi = +u^* + \left(v^B_{(2)}(0)\cos\nu t\right)\cos\vartheta + \\ \qquad\qquad 2\cos\frac{\vartheta}{2}\cos\vartheta\sqrt{\frac{2k\varrho}{\pi}}\cos\left(\nu t+\frac{\pi}{4}\right)+\ldots \\ \qquad\qquad +\frac{1}{2\pi}\cos\frac{\vartheta}{2}\sqrt{\frac{2\pi}{k\varrho}}\sin\left(\nu t+\frac{\pi}{4}\right), \end{cases}$$

wobei $u^* + v^B_{(2)}(0)\cos\nu t = \frac{1}{2}\cos\nu t$ ist.

Weggelassen sind Glieder mit $(k\varrho)^{3/2}$ usw. Man bemerkt, daß wieder, wie bei Kirchhoff in (27), $\mathfrak{E}_z$ in der Kante ($\varrho\sim 0$) endlich, jedoch diesmal auch stetig ist, $\mathfrak{H}_\varrho$ und $\mathfrak{H}_\varphi$ daselbst wie $1/\sqrt{\varrho}$ für $\varrho\to 0$ unendlich werden.

11. Die Energieströmung bei der Beugung an der schwarzen Halbebene.

Wir berechnen nunmehr die Komponenten des Poyntingschen Vektors der Energieströmung:

$$\mathfrak{S}_\varrho = -\frac{1}{c}\mathfrak{E}_z\mathfrak{H}_\varphi, \qquad \mathfrak{S}_\varphi = +\frac{1}{c}\mathfrak{E}_z\mathfrak{H}_\varrho$$

für die Kirchhoffsche Lösung bzw. für die Sommerfeld-Voigtsche zweiwertige Lösung. Und zwar berechnen wir gleich die Mittelwerte

$$\bar{\mathfrak{S}}_\varrho = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau dt\,\mathfrak{S}_\varrho, \qquad \bar{\mathfrak{S}}_\varphi = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau dt\,\mathfrak{S}_\varphi.$$

Es ergibt sich aus Nr. 9 bzw. Nr. 10:

A. Kirchhoffsche Lösung.

Große Entfernungen $-\pi < \vartheta < \pi$ (im „Licht"):

$$\begin{cases} \frac{2}{c}\bar{\mathfrak{S}}_\varrho = -\cos\vartheta \\ \qquad + \frac{1}{4\pi}\sqrt{\frac{2\pi}{k\varrho}}\,\mathrm{tg}\,\frac{\vartheta}{2}\cdot(1-\cos\vartheta) \\ \qquad\qquad \cos\left[k\varrho\,(1+\cos\vartheta)+\frac{\pi}{4}\right]+\ldots, \\ \frac{2}{c}\bar{\mathfrak{S}}_\varphi = -\sin\vartheta \\ \qquad - \frac{1}{4\pi}\sqrt{\frac{2\pi}{k\varrho}}\,(1-\cos\vartheta)\cos\left[k\varrho\,(1+\cos\vartheta)+\frac{\pi}{4}\right]+\ldots, \end{cases}$$

wo die 1. Terme $-\cos\vartheta$, $-\sin\vartheta$ auf den rechten Seiten vom einfallenden Lichte herrühren. Die weggelassenen Terme sind von der Ordnung $1/\varrho^{3/2}$. An der Schattengrenze des physikalischen Raums $\vartheta = -\pi$:

$$\begin{cases} \frac{2}{c}\bar{\mathfrak{S}}_\varrho = \frac{1}{4}, \\ \frac{2}{c}\bar{\mathfrak{S}}_\varphi = \frac{1}{4\pi}\sqrt{\frac{2\pi}{k\varrho}}\cos\frac{\pi}{4}+\ldots \end{cases}$$

Im Schatten: $|\vartheta| > \pi$

$$\begin{cases} \frac{2}{c}\bar{\mathfrak{S}}_\varrho = \left(\frac{1}{4\pi}\sqrt{\frac{2\pi}{k\varrho}}\,\mathrm{tg}\,\frac{\vartheta}{2}\right)^2 + \text{Glieder mit } \frac{1}{\varrho^3}, \\ \frac{2}{c}\bar{\mathfrak{S}}_\varphi = \qquad 0 \qquad + \quad \text{„} \quad \text{„} \quad \text{„} \end{cases}$$

An der Schattengrenze des nichtphysikalischen Raums: Lichtseite $\vartheta = +\pi - 0$

$$\begin{cases} \frac{2}{c}\bar{\mathfrak{S}}_\varrho = \frac{9}{4}, \\ \frac{2}{c}\bar{\mathfrak{S}}_\varphi = \frac{3}{4\pi}\sqrt{\frac{2\pi}{k\varrho}}\cos\frac{\pi}{4}+\ldots \end{cases}$$

Ebendort Schattenseite $\vartheta = +\pi + 0$

$$\begin{cases} \frac{2}{c}\bar{\mathfrak{S}}_\varrho = \frac{1}{4}, \\ \frac{2}{c}\bar{\mathfrak{S}}_\varphi = -\frac{1}{4\pi}\sqrt{\frac{2\pi}{k\varrho}}\cos\frac{\pi}{4} + \dots \end{cases}$$

Man entnimmt hieraus, daß im Schatten außerhalb der Schattengrenze die Zirkulation der Energie rund um die Kante $\bar{\mathfrak{S}}_\varphi$ in größerer Entfernung von derselben Null ist. Infolgedessen tritt keine Energie von der Schattenseite her durch den schwarzen Schirm auf dessen Lichtseite über, wie es das Voigtsche Postulat der Schwärze verlangt.

Im Licht kommt von der Beugung eine mit der Entfernung ϱ oszillierende Energieströmung zu der einfallenden Strömung hinzu und zwar verhalten sich radiale ($\bar{\mathfrak{S}}_\varrho$) und azimutale ($\bar{\mathfrak{S}}_\varphi$) Komponente dieses oszillierenden Teils wie bzw. $\operatorname{tg}\vartheta/2$ und 1. (Beide verschwinden wie $1 - \cos\vartheta$ in der Richtung $\vartheta = 0$ des auf die Kante einfallenden Strahles.) Hieraus geht hervor, daß auch aus der Lichtseite des schwarzen Schirms in toto keine Energieströmung austritt, da die Richtung dieser wie

$$\cos\left[k\varrho(1+\cos\vartheta) + \frac{\pi}{4}\right]$$

oszillierenden Strömung bald zum Schirm hin, bald vom Schirm weg gerichtet ist, so daß sich ihre Wirkung von der Schirmoberfläche nicht weit entfernen kann.

An der Schattengrenze des physikalischen Raums findet ein Übertritt von Energie aus dem Licht in den Schatten statt, da die azimutale Komponente $\bar{\mathfrak{S}}_\varphi$ von Null verschieden und zwar positiv ist. Da außerhalb der Schattengrenze die azimutale Komponente verschwindet, ist klar, daß die Strömungslinien der Energie nach dem Übertritt über die Schattengrenze bald die azimutale Richtung verlieren und die radiale Richtung von der Kante weg einschlagen müssen.

Was endlich die Schattengrenze des nichtphysikalischen Raums anlangt, so liegt hier bekanntlich (A, Nr. 11) eine Unstetigkeit vor. Die azimutale Strömung geht schattenseitig in den Schatten ($\bar{\mathfrak{S}}_\varphi < 0$), lichtseitig ins Licht ($\bar{\mathfrak{S}}_\varphi > 0$).

B. Sommerfeldsche Lösung.

Große Entfernungen.

Im „Licht“: $-\pi < \vartheta < \pi$

$$\begin{cases} \frac{2}{c}\bar{\mathfrak{S}}_\varrho = -\cos\vartheta \\ \qquad -\frac{1}{4\pi}\sqrt{\frac{2\pi}{k\varrho}}\,\frac{1}{\cos\vartheta/2}(1-\cos\vartheta) \\ \qquad\qquad \cos\left[k\varrho(1+\cos\vartheta)+\frac{\pi}{4}\right]+\dots, \\ \frac{2}{c}\bar{\mathfrak{S}}_\varphi = -\sin\vartheta \\ \qquad +\frac{1}{4\pi}\sqrt{\frac{2\pi}{k\varrho}}\cdot 2\sin\vartheta/2\cdot\cos\left[k\varrho(1+\cos\vartheta)+\frac{\pi}{4}\right]+\dots \end{cases}$$

An der Schattengrenze des physikalischen Raums $\vartheta = -\pi$:

$$\begin{cases} \frac{2}{c}\bar{\mathfrak{S}}_\varrho = \frac{1}{4}, \\ \frac{2}{c}\bar{\mathfrak{S}}_\varphi = \frac{1}{4\pi}\sqrt{\frac{2\pi}{k\varrho}}\cos\frac{\pi}{4}+\dots \end{cases}$$

Im Schatten: $|\vartheta| > \pi$:

$$\begin{cases} \frac{2}{c}\bar{\mathfrak{S}}_\varrho = \left(\frac{1}{4\pi}\sqrt{\frac{2\pi}{k\varrho}}\,\frac{1}{\cos\vartheta/2}\right)^2 + \text{Glieder mit } \frac{1}{\varrho^3}, \\ \frac{2}{c}\bar{\mathfrak{S}}_\varphi = \quad 0 \quad\quad + \quad „ \quad „ \quad „ \ . \end{cases}$$

An der Schattengrenze des nichtphysikalischen Raums $\vartheta = +\pi$:

$$\begin{cases} \frac{2}{c}\bar{\mathfrak{S}}_\varrho = \frac{1}{4}, \\ \frac{2}{c}\bar{\mathfrak{S}}_\varphi = -\frac{1}{4\pi}\sqrt{\frac{2\pi}{k\varrho}}\cos\frac{\pi}{4}+\dots \end{cases}$$

Es gelten die gleichen Bemerkungen wie vorhin, hinsichtlich

1. Fehlen einer Zirkulation von Energie rund um die Kante ($\bar{\mathfrak{S}}_\varphi = 0$), im Schatten und Zusammenhang mit der Schwärze des Schirms.[1])

1) Das Fehlen einer Zirkulation von Energie rund um die Kante im Schatten gilt ebenso für die unendlichwertige Voigtsche Lösung, wie man leicht mit Hilfe der semikonvergenten Entwicklung für $v_\infty^{(B)}$ bei Wiegrefe, a. a. O. (8) bestätigen kann.

2. Auftreten einer wie

$$\cos\left[k\varrho\,(1+\cos\vartheta)+\frac{\pi}{4}\right]$$

mit der Entfernung ϱ oszillierenden Energieströmung, die sich zur einfallenden superponiert und deren radiale und azimutale Komponente sich wie bzw. $\operatorname{tg}\vartheta/2$ und 1 verhalten. Daher in toto kein Lichtaustritt aus der Lichtseite des schwarzen Schirms.

3. Übertritt von Energie an der physikalischen Schattengrenze vom Licht in den Schatten ($\bar{\mathfrak{S}}_\varphi > 0$).

dagegen

4. Übertritt von Energie an der nichtphysikalischen Schattengrenze vom Licht in den Schatten ($\bar{\mathfrak{S}}_\varphi < 0$). $\bar{\mathfrak{S}}_\varphi$ ist diesmal im Gegensatz zu vorhin stetig.

(Eingegangen 20. Dezember 1922.)

2. *Über die Spitzenentladung;* *von Julja Finkelstein-Cukier.*

(Hierzu Tafel V.)

§ 1. Unter Spitzenentladung versteht man die Entladung zwischen einer Spitzen- und einer Plattenelektrode, falls die Leuchterscheinung nur unmittelbar an der Spitze auftritt. Man unterscheidet eine positive Spitzenentladung, bei welcher die Spitze die positiv geladene Elektrode und eine negative, bei welcher die Spitze die negativ geladene Elektrode ist.

Warburg[1]) stellte für die Spitzenentladung ein empirisches Gesetz auf in der Form: $i = aV(V - M)$. Hierbei bedeutet i den Strom, V die Potentialdifferenz zwischen Spitze und Platte, M das Minimumpotential, d. h. das kleinste Potential, bei dem ein Spitzenstrom sich beobachten läßt, a eine Konstante, welche von der Form der Spitze, der Natur und dem Druck des Gases, sowie von der Entfernung Spitze bis Platte abhängt. Obwohl Versuche über Spitzenentladung außer in Luft auch in vielen anderen Gasen, wie H_2, N_2, O_2, CO_2 und a. m. gemacht worden sind, ist die Warburgsche Formel nur für Luft als Entladungsgas geprüft worden.[2]) Es erschien von Interesse zu sehen, ob die einfache Warburgsche Beziehung eine für ein beliebiges Gas gültige bleibt. Wie erwähnt, lagen schon Messungen in vielen Gasen vor: die Daten waren jedoch ungenügend, um eine sichere Prüfung des Warburgschen Gesetzes durchzuführen. Aus diesem Grunde wurden Versuche in einem einfach konstituierten Gase angestellt, um mit den neu durchgeführten Messungen das Gesetz zu prüfen.

Warburg stellte sein Gesetz sowohl für positive wie für negative Entladung auf. Die Bestätigung seines Gesetzes für

1) E. Warburg, Wied. Ann. 67. S. 69. 1899.

2) E. Warburg, Wied. Ann. 67. S. 69. 1899; I. Zeleny, Phys. Rev. 25 S. 305. 1907; 26. S. 129. 1908; 26. S. 448. 1908; F. Tamm, Ann. d. Phys. 6. S. 259. 1901; O. Hovda, Phys. Rev. 34. S. 25. 1912.

negative Entladung war aber nicht immer von Erfolg gekrönt: so konnte z. B. Zeleny[1]) das Ergebnis seiner Versuche mit einer negativ geladenen Spitze durch keine einfache Formel darstellen. Auch meine Vorversuche zeigten, daß bei einer negativen Spitzenentladung besondere Schwierigkeiten auftreten, welche spezielle Untersuchungen erfordern. Die Vorversuche bestanden in mikrophotographischen Aufnahmen der Spitze vor und nach der Entladung. Die Platten wurden mit einem Zeiss-schen Komparator ausgemessen. Während die positiv geladene Spitze, selbst nach einer einstündigen Entladung eine kaum merkliche Veränderung aufwies, zeigte die negative Spitze eine ganz gewaltige Veränderung, indem das äußerste Ende der Spitze gänzlich verschwunden war. Die Figg. 1 u. 2 (Taf. V) geben Bilder der Spitze vor und nach einer einstündigen Entladung, wobei das Spitzenpotential + 4000 Volt betrug.

Die Figg. 3 u. 4 (Taf. V) zeigen die Spitze unter denselben Verhältnissen, allein mit dem Unterschied, daß diesmal die Spitze negativ geladen war.

Es wurden Platinspitzen verwendet, die nach dem Verfahren von Warburg[2]) aus Draht von 0,17 mm Durchmesser gezogen waren.

In Anbetracht der fortwährenden Formveränderung der negativen Spitze wurde die weitere Untersuchung auf die positive Entladung beschränkt.

§ 2. Die Versuchsanordnung ist aus der Fig. 5 ersichtlich. Als Elektrizitätsquelle diente eine Wehrsensche Starkstrom-Influenzmaschine WM. Bei sehr feuchter Witterung mußte als Stromquelle ein über einen Transformator an das städtische Wechselstromnetz angeschlossener Greinacherscher Gleichrichter[3]) benutzt werden. Parallel zu den Polen der Maschine lag eine Wippe W_1, ein Spitzenregulator *Sr* zum Regulieren der Spannung[4]), eine Kapazität *C*, bestehend aus 4 Leidener Flaschen von zusammen 0,017 Mikrofarad zum Vermeiden der Spannungsschwankungen und das Entladungsgefäß *S. P.* Bei

1) I. Zeleny, Phys. Rev, a. a. O.

2) E. Warburg, Wied. Ann. 66. S. 652. 1898.

3) H. Greinacher, Phys. Zeitschr. 17. S. 348. 1916.

4) Es war ein vereinfachter Potentialregulator nach Gray (Ann. d. Phys. 15. S. 602. 1904) mit fester statt beweglicher Platte.

kleinen Drucken und kleinen Spannungen mußte noch ein Amylalkoholwiderstand parallel zu den Polen der Maschine

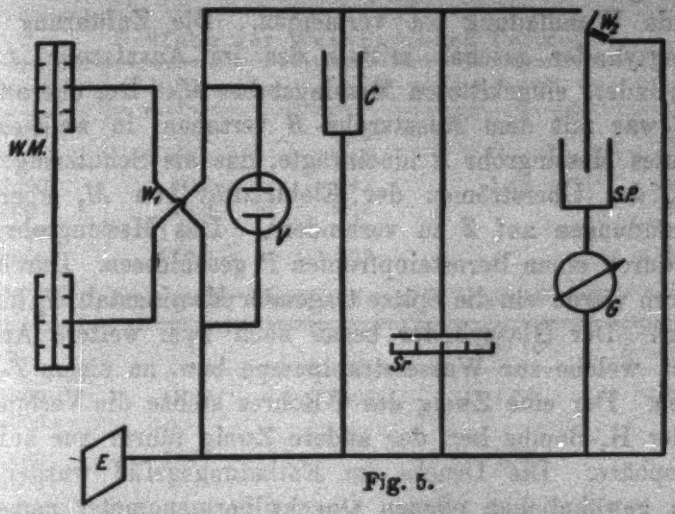


Fig. 5.

geschaltet werden. Das Entladungsgefäß wird weiter unten ausführlicher beschrieben. Der Zylinder des Entladungsgefäßes war durch ein geshuntetes Drehspulengalvanometer G zur Erde geleitet. Die Empfindlichkeit des Galvanometers betrug der Größenordnung nach 10^{-9} Ampere pro Skalenteil. Als Spannungsmesser dienten zwei geeichte Braunsche Voltmeter V im Bereiche von 0 bis 10000 und 0 bis 3000 Volt. Sie waren ebenfalls zur Maschine parallel geschaltet. Der negative Pol der Maschine war stets geerdet. Um die Spitze nach Belieben erden zu können, war vor der Spitze eine Wippe W_2 eingeschaltet.

Das Entladungsgefäß, welches in Fig. 6 abgebildet ist, bestand aus einem Glaszylinder G von 34 mm Durchmesser und 100 mm Höhe. In demselben war ein Messing-

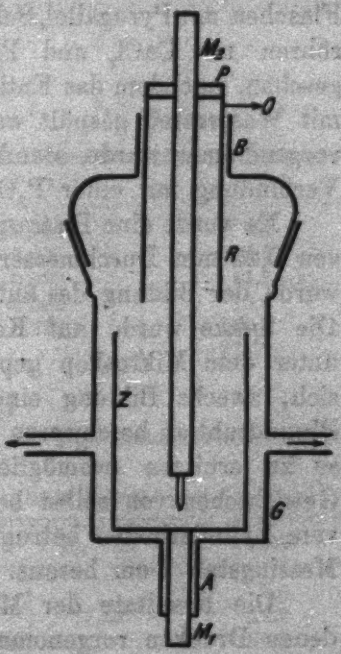


Fig. 6.

zylinder Z mit einem inneren Durchmesser von 26 mm und 50 mm Höhe eingesetzt. Der Messingzylinder hatte den Zweck, eventuelle störende Wandladung zu vermeiden. Die Zuführung zum Messingzylinder geschah mittels des im Ansatzrohr A des Glaszylinders eingekitteten Messingstabes M_1. Der obere Glasschliff war mit dem Ansatzrohr B versehen, in welches ein geerdetes Messingrohr R hineinragte, das als Schutzring dazu diente, das Überströmen der Elektrizität von M_2 über die Glaswandungen auf Z zu verhindern. Das Messingrohr war oben durch einen Bernsteinpfropfen P geschlossen. Durch den letzteren wurde ein die Spitze tragender Messingstab M_2 hineingeführt. Der Glaszylinder besaß noch zwei weitere Ansatzröhren, welche zur Wasserstrahlpumpe bzw. zu einem T-Rohr führten. Der eine Zweig des T-Rohres stellte die Verbindung mit der H_2-Bombe her, der andere Zweig führte zur äußeren Atmosphäre. Die Drucke im Entladungsgefäß wurden mit einem gewöhnlichen offenen Quecksilbermanometer gemessen.

§ 3. Als Gas war Wasserstoff gewählt. Dieser wurde einer Druckbombe entnommen unter Zwischenschaltung von Flaschen mit Pyrogallol, Schwefelsäure, Kalilauge sowie Trockenröhren mit $CaCl_2$ und P_2O_5. Das Füllen mit Wasserstoff geschah, nachdem das Entladungsgefäß zwölfmal evakuiert und mit Wasserstoff gespült war. Bevor eine Entladung im Gefäß vorgenommen wurde, stand das Gefäß mehrere Tage in direkter Verbindung mit einer P_2O_5-Trockenröhre.

Es wurde eine Platinspitze verwendet, die aus einem Draht von 0,23 mm Durchmesser gezogen war. Besondere Sorgfalt wurde der Bildung des äußersten Endes der Spitze zugewendet. Die Spitze wurde auf Kegelförmigkeit des äußersten Endes unter dem Mikroskop geprüft. Im allgemeinen empfiehlt es sich, zwecks Bildung einer guten kegelförmigen Spitze, den Platindraht zu beschweren und oberhalb des Aufhängegewichtes so zu erhitzen (womöglich mit Sauerstoffgebläse), daß das Gewichtchen von selbst herunterfällt. Der Abstand der Spitze vom Zylinderboden betrug 2,5 cm. Die Spitze ragte aus dem Messingstab 1 cm heraus.

Die Resultate der Messungen, welche bei drei verschiedenen Drucken vorgenommen wurden, sind in den Tabb. I, II, III und der Fig. 7 zusammengestellt.

Tabelle I.

Druck im Entl.-Gefäß red. auf 0° 711 mm Hg. Zimmer-Temp. 24° C.
$M = 1350\ V$.

Prüfung der Warburgschen Formel.

$+V$	$i \cdot 10^8$ Amp.	$a \cdot 10^{13}$	$a_m \cdot 10^{13}$	$i' \cdot 10^8$
1500	3,2	1,42		3,3
2000	18,3	1,41		19,2
2500	40,9	1,42	1,48	42,5
3000	73,8	1,49		73,3
3500	116,7	1,55		111,4
4000	170,8	1,61		156,9

Prüfung der Formel $i = C(V - M)(V + b)^2$.

$+V$	b	b_m	$\sqrt{c} \cdot 10^9$	$\sqrt{c_m} \cdot 10^9$
1500	1880	1865	4,32	4,34
4000				
2000	1877		4,33	
3500				
2500	1818		4,40	
3000				$c_m =$
1500	1877		4,33	$18{,}84 \cdot 10^{-19}$
3000				
2000	1877		4,33	
3500				
2500	1861		4,33	
4000				

$+V$	$i \cdot 10^8$	$A \cdot 10^4$	$i'' \cdot 10^8$
1500	3,2	0,022	3,2
2000	18,3	0,021	18,3
2500	40,9	0,022	41,3
3000	73,8	0,022	73,6
3500	116,7	0,021	116,6
4000	170,8		171,7

Tabelle II.

Druck im Entl.-Gefäß red. auf 0° 533,65 mm Hg. Zimmer-Temp. 24° C.
$M = 1225\ V$.

Prüfung der Warburgschen Formel.

$+V$	$i \cdot 10^8$	$a \cdot 10^{13}$	$a_m \cdot 10^{13}$	$i' \cdot 10^8$
1500	6,8	1,64		7,9
2000	27,3	1,76	1,93	29,9
2500	61,6	1,93		61,5
3000	111,1	2,09		102,7
3500	177,1	2,22		153,5

Tabelle II (Fortsetzung).

Prüfung der Formel $i = C(V - M)(V + b)^2$.

$+V$	b	b_m	$\sqrt{c} \cdot 10^9$	$\sqrt{c_m} \cdot 10^9$
1500 3500	1156	1088	6,10	6,14
2000 3000	1032		6,20	
1500 2500	992		6,30	$c_m =$ $3{,}77 \cdot 10^{-17}$
2000 3000	1032		6,20	
2500 3500	1229		5,90	

$+V$	$i \cdot 10^8$	$\Delta \cdot 10^4$	$i'' \cdot 10^8$
1500	6,8	0,031	6,9
2000	27,8	0,032	27,9
2500	61,6	0,030	61,9
3000	111,1	0,029	111,8
3500	177,1		180,5

Tabelle III.

Druck im Entl.-Gefäß red. auf 0° 311,2 mm Hg. Zimmer-Temp. 19° C.
$M = 975\,V$.

Prüfung der Warburgschen Formel.

$+V$	$i \cdot 10^8$	$a \cdot 10^{13}$	$a_m \cdot 10^{13}$	$i' \cdot 10^8$
1250	10,15	2,95	3,52	12,1
1750	44,8	3,26		47,8
2250	106,6	3,72		101,1
2750	208,0	4,16		171,9

Prüfung der Formel $i = C(V - M)(V + b)^2$.

$+V$	b	b_m	$\sqrt{c} \cdot 10^9$	$\sqrt{c_m} \cdot 10^9$
1250 2750	723	684	9,74	9,845
1750 2250	635		10,02	
1250 2250	729		9,70	$c_m =$ $96{,}92 \cdot 10^{-18}$
1750 2750	649		9,92	

Tabelle III (Fortsetzung).

$+V$	$i \cdot 10^8$	$\Delta \cdot 10^4$	$i'' \cdot 10^8$
1250	10,15		10,0
1750	44,3	0,0469	44,5
2250	106,6	0,0501	106,4
2750	203 0	0,0491	202,9

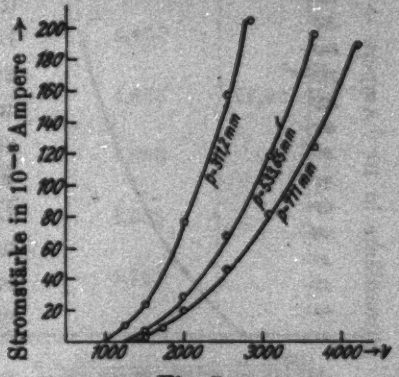


Fig. 7.

In den Tabellen bedeuten: V das Potential der Spitze, i die Werte des Stromes in Ampere, welche sich aus den graphisch ausgeglichenen Kurven der Fig. 7 ergeben, M das Minimumpotential, a die Warburgsche Konstante, a_m das arithmethische Mittel aus den sämtlichen berechneten a-Werten, i' den Wert des Stromes in Ampere, berechnet nach der Warburgschen Formel. Die Werte von M wurden durch graphische Extrapolation erhalten. Es sei noch bemerkt, daß sich in der Nähe des Entladungsgefäßes stets ein schwaches Radiumpräparat befand, so daß die Differenzen zwischen Anfangspotential und Minimumpotential vollständig beseitigt waren.[1]) Die Bedeutung der weiteren Kolonnen der Tabb. I—III wird weiter unten erläutert.

Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, stimmen die Resultate mit der Warburgschen Formel *nicht gut* überein. Mit steigendem Potential sind die nach der Formel $i = aV(V - M)$ berechneten Ströme stets zu klein. In der Tab. I beträgt der größte Unterschied zwischen dem experimentellen Wert der Stromstärke und dem nach der Warburgschen Formel berechneten ca. 8 Proz., in den Tab. II und III ca. 15 Proz. Die i'-Werte sind mit einer gemittelten Konstante a gerechnet und lagern sich deswegen zu beiden Seiten der experimentellen Kurve an. Am besten gewinnt man das Bild der Nichtübereinstimmung der Versuche mit der Warburgschen Formel

1) E. Warburg u. F. R. Gorton, Ann. d. Phys. 18. S. 128. 1905.

aus den Werten von a, welche systematisch mit steigendem Potential wachsen.

§ 4. Da die Versuche in Wasserstoff ganz eindeutig zeigen, daß das Warburgsche Gesetz für Wasserstoff nicht anwendbar ist, sollen zur Kontrolle die Versuche von Warburg selbst zur Hilfe herangezogen werden. Die Spannungs- und Strombereiche der Warburgschen Versuche in Wasserstoff sind zu wenig weit, um die Prüfung seines Gesetzes für dieses Gas zu gestatten. Für Stickstoff dagegen sind seine Daten in genügender Anzahl vorhanden.[1]) Die Fig. 8 stellt die nach den Werten von Warburg gezeichnete Kurve dar.

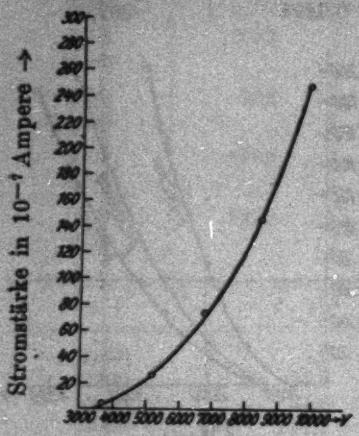


Fig. 8.

In der Tab. IV sind die Resultate der Rechnung zusammengefaßt.

Die Bedeutung der Buchstaben ist dieselbe, wie bei den vorigen Tabellen. Wie die Tab. IV zeigt, ist die Übereinstimmung der Resultate mit der Formel $i = aV(V - M)$ auch hier ebensowenig gut wie bei meinen eigenen Versuchen in Wasserstoff. So beträgt der größte Unterschied zwischen dem experimentellen Wert der Stromstärke und dem nach der Warburgschen Formel berechneten ca. 16 Proz.

Tabelle IV.

Versuche von Warburg in Stickstoff. $M = 3450$ V.
Prüfung der Warburgschen Formel.

$+V$	$i \cdot 10^7$	$a \cdot 10^{13}$	$a_m \cdot 10^{13}$	$i' \cdot 10^7$
4000	6,0	2,78		7,08
5000	22,0	2,84	3,20	24,8
6000	46,5	3,04		48,9
7000	78,0	3,14		79,4
8000	121,0	3,32		116,3
9000	178,0	3,56		159,6
10000	245,0	3,74		209,3

1) E. Warburg, Sitzungsber. Berliner Akad. S. 1062. 1902.

Tabelle IV (Fortsetzung).

Prüfung der Formel $i = C(V - M)(V + b)^2$.

$+V$	b	b_m	$\sqrt{c} \cdot 10^9$	$\sqrt{c_m} \cdot 10^9$
4000 10000	3021	3130	4,700	
5000 9000	2979		4,725	4,650
6000 8000	3596		4,450	
4000 7000	3122		4,633	$c_m =$ $21{,}62 \cdot 10^{-18}$
5000 8000	3137		4,633	
6000 9000	3216		4,633	
7000 10000	2839		4,767	

$+V$	$i \cdot 10^7$	$\Delta \cdot 10^{-9}$	$i'' \cdot 10^7$
4000	6,0	0,0047	6,0
5000	22,0	0,0050	21,9
6000	46,5	0,0042	45,96
7000	78,0	0,0047	78,76
8000	121,0	0,0050	121,9
9000	178,0	0,0046	176,6
10000	245,0		244,2

§ 5. Gestützt auf diese Tatsachen wurde versucht, teils auf Grund des Warburgschen Gesetzes, teils auf Grund sehr vereinfachter theoretischer Überlegungen einen neuen funktionellen Zusammenhang zwischen der Stromstärke und der Spannung im Falle der positiven Spitzenentladung zu finden. Den Überlegungen wurde die Starksche Ansicht[1]) zugrunde gelegt, welche im wesentlichen folgenden Inhalt hat.

1. Die Spitzenentladung kommt durch eine an der Spitze stattfindende zweifache Grenzionisation zustande, oder mit anderen Worten: von der dicht an der Oberfläche der Spitze sich befindenden Schicht, welche ich im folgenden Ionisierungsschicht I nennen werde, treten im Falle der positiven Spitzen-

1) J. Stark, „Die Elektrizität in Gasen". Leipzig, bei Joh. Ambr. Barth 1902.

entladung positive Ionen heraus. Erlangen diese in dem elektrischen Felde an der Spitze genügende kinetische Energie, so werden sie die Moleküle des Gases durch Stoß ionisieren, was in einer Schicht geschieht, die durch Ionisierungsschicht II bezeichnet werden soll. Aus dieser zweiten Ionisierungsschicht treten in Richtung nach der Spitze hin Elektronen aus und rufen in der ersten Ionisierungsschicht Stoßionisation hervor, um wieder die für den ersten Vorgang nötigen positiven Ionen zu liefern und so fort.

2. Die positiven Ionen, welche in der zweiten Ionisierungsschicht gebildet werden, bewegen sich zur Kathode hin unter der Wirkung des vorhandenen Feldes, ohne eine weitere Stoßionisation hervorzurufen.

Die zweite Ionisierungsschicht ist hiernach die Hauptquelle der positiven Ionen, welche den Strom liefern. Es wird versucht, die Anzahl der Ionen n, die bei einer gegebenen Potentialdifferenz V zwischen Spitze und Platte pro Zeiteinheit aus der zweiten Ionisierungsschicht heraustreten, zu berechnen. Sei σ die Anzahl der positiven Ionen, welche pro Zeiteinheit und Raumeinheit des Ionisierungsvolumens erzeugt werden. Dann ist

$$n = \sigma W, \tag{1}$$

wo W das Volumen der zweiten Ionisierungsschicht bedeutet. Um W zu berechnen nehmen wir den Fall einer vollkommen kegelförmigen Spitze an. Die zweite Ionisierungsschicht wird in diesem Falle angenähert die Form eines Kegels haben. Es sei die Dicke der zweiten Ionisierungsschicht in erster Annäherung konstant, so daß es bei der Berechnung des Volumens W in der Hauptsache nur auf die Oberfläche des Ionisierungskegels ankommt. Infolge der variablen Oberflächendichte ϱ der Elektrizität auf einem Kegel wird auch die Normalkomponente der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$ von Punkt zu Punkt an der Spitzenoberfläche verschieden sein. Bezeichnet man mit l den Abstand irgendeines Punktes der Kegelspitze von ihrem äußersten Ende und nimmt man an, daß in dem kleinen zur Verwendung kommenden Bereich[1])

1) Die Spitze selbst und ihre allernächste Umgebung schließen wir aus: 1. weil theoretisch die elektrische Feldstärke an der Spitze

ϱ linear mit wachsendem l abnimmt, so wird

$$\mathfrak{E} = 4\pi\varrho = 4\pi(a_0 - a_1 l) \tag{2}$$

sein, wo a_0 und a_1 konstante positive Größen sind. Die unter diesen Annahmen vorhandene Feldverteilung an der Oberfläche der Spitze ist in Fig. 9 in einem Achsenschnitt dargestellt.

Die Figur zeigt die Feldverteilung an der Spitze KSK' bei zwei verschiedenen Spannungen V und V', wo $V' > V$ ist. In dem Punkte P der Kegeloberfläche herrscht bei dem angelegten Potential V die elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}$, bei V' dagegen $\mathfrak{E}'$. SA, SA' geben die Größen der Feldstärke in nächster Nähe des äußersten Spitzenendes an. In den Punkten B, B' wären die Feldstärken bei unseren einfachen Annahmen gleich 0. Die von jedem Punkte der Geraden BA bzw. $B'A'$ auf die Kegelerzeugende SK' gefällten Lote geben die Größe der Feldstärke in jedem Punkte des Kegels an. P_i und P_i' sind für Spannungen V und V' ausgezeichnete Punkte, deren Bedeutung weiter unten erläutert wird.

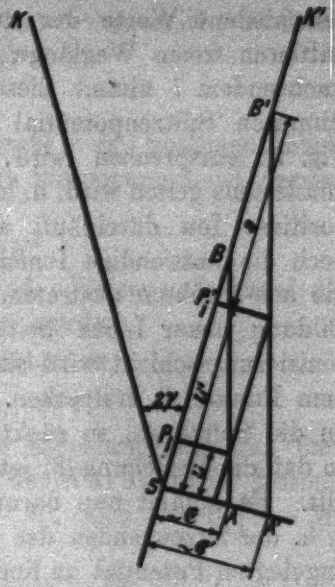


Fig. 9.

Damit ein Ion ein Molekül durch Stoß ionisiert, muß es (unter der vereinfachten Annahme vollkommen unelastischer Zusammenstöße) auf seiner freien Weglänge eine gewisse minimale kinetische Energie erlangen. Es muß die Beziehung gelten:

$$\mathfrak{E}_i \lambda_i \geqq V_i, \tag{3}$$

wo V_i die Ionisierungsspannung, λ_i die mittlere freie Weglänge und $\mathfrak{E}_i$ die auf der mittleren freien Weglänge herrschende mittlere elektrische Feldstärke bedeutet. Einfachheitshalber

unendlich groß wird und 2. weil sich experimentell zeigt, daß beim Minimumpotential die äußerste Spitze sowie ihre allernächste Umgebung schon mit den Ionisierungsschichten überzogen ist.

wird angenommen, daß auf der mittleren freien Weglänge eines aus der ersten Ionisierungsschicht austretenden Ions die elektrische Feldstärke konstant ist und denselben Wert wie im Ausgangspunkt auf der Oberfläche des Kegels besitzt. Infolge der dargestellten Feldverteilung entsprechen verschiedenen Austrittspunkten der ersten Ionisierungsschicht verschiedene Werte der durch die positiven Ionen auf ihrer mittleren freien Weglänge erlangten kinetischen Energie. Mit wachsendem l nimmt diese Energie ab, so daß jedem bestimmten Spitzenpotential V ein bestimmter Punkt P_i (vgl. Fig. 9) entsprechen wird, für welchen die Beziehung (3) mindestens gelten wird, d. h. ein aus dem Punkt P_i austretendes positives Ion durchläuft auf seiner freien Weglänge gerade noch die notwendige Ionisierungsspannung. Alle Ionen aber, die aus Punkten austreten, deren $l > l_i$ ist, werden nichts zur Bildung neuer Ionen beitragen, d. h. die erste und zweite Ionisierungsschicht wird sich für die Spannung V nur bis zu dem Punkte P_i erstrecken. Legen wir eine Spannung $V' > V$ an die Spitze an, so rückt der Punkt P_i bis zum Punkte P_i', so daß die Beziehung (3) jetzt auch noch bis zu dem Punkte P_i' gilt. Es kommt nun darauf an, eine Beziehung zwischen L_i, d. h. der Erzeugenden des zweiten Ionisierungskegels und dem angelegten Potential zu finden. Macht man die Annahme, daß die zweite und die erste Ionisierungsschicht konaxiale Kegel darstellen, so wird die Erzeugende L_i der zweiten Ionisierungsschicht sich von der Erzeugenden l_i der ersten Ionisierungsschicht um eine additive Konstante unterscheiden, so daß man schreiben kann:

$$L_i = l_i + \text{konst.} \tag{4}$$

Da die elektrische Feldstärke in einem gegebenen Punkt des Kegels proportional der angelegten Spannung V ist, so folgt (Fig. 9) aus den Dreiecken SAB und $SA'B'$:

$$\frac{SA}{SA'} = \frac{\mathfrak{E}}{\mathfrak{E}'} = \frac{V}{V'} = \frac{SP_i + P_iB}{SP_i' + P_i'B'} = \frac{l_i + a}{l_i' + a}.$$

Somit ist

$$l_i = cV - a, \tag{5}$$

wo c und $a = \text{konst.}$ und nach (4)

$$L_i = C_1 V + b), \tag{6}$$

wo C_1 und b konstante Werte bedeuten. Der dazu gehörige Radius R_i der Kegelbasis des zweiten Ionisierungskegels ist somit:

(6a) $$R_i = C_2(V + b),$$

wo C_2 = konstant.

Die Oberfläche O der zweiten Ionisierungsschicht ist dann:

(7) $$O = \pi L_i R_i = C_3(V + b)^2,$$

wobei C_3 und b = konstant.

Wir erhalten somit für die Anzahl n der positiven Ionen, die pro Zeiteinheit aus dem zweiten Ionisierungskegel heraustreten:

(8) $$n = \sigma C_4(V + b)^2,$$

wobei C_4 und b konstante Werte sind. Weiter unten wird die Beziehung (5) experimentell bestätigt werden.

Der Spitzenstrom ergibt sich daher zu:

$$i = ne = \sigma C_4(V + b)^2 e,$$

wobei e den Wert des elektrischen Elementarquantums darstellt. Setzt man in Anlehnung an die Warburgsche Formel die Ionendichte σ proportional $(V - M)$, also $\sigma = C_5(V - M)$, so wird der Spitzenstrom:

$$i = C_4 \cdot C_5 \cdot e(V - M)(V + b)^2$$

oder, wenn für $C_4 \cdot C_5 \cdot e$ die neue Konstante C gesetzt wird:

(9) $$i = C(V - M)(V + b)^2.$$

Hervorgehoben sei, daß der funktionelle Zusammenhang zwischen i und V, wie er durch die Beziehung (9) ausgedrückt wird, nicht im wirklichen Sinne theoretisch abgeleitet wurde. Die Formel stellt mehr eine empirische Beziehung dar, bei der man sich die beiden Faktoren $(V - M)$ und $(V + b)^2$ theoretisch plausibel machen kann.

§ 6. Die Formel (9) läßt sich in verschiedener Weise prüfen. Erstens wurden die Resultate der früheren, in den Tab. I, II, III dargestellten Messungen der Spitzenentladung nach der Formel (9) rechnerisch dargestellt. Es soll hier nochmals bemerkt werden, daß in jenen Versuchen ein besonderes Gewicht auf die Herstellung einer gut ausgebildeten kegelförmigen Spitze gelegt wurde. Die Berechnung des

Stromes i'' nach der Formel (9) geschah folgendermaßen: Für M wurde, wie bei der Prüfung der Warburgschen Formel, derjenige Wert genommen, der sich durch graphische Extrapolation der Kurven der Fig. 7 für $i = 0$ ergab. Zur Bestimmung von b und C sind zwei Gleichungen notwendig; man bildet zu diesem Zwecke verschiedene Kombinationen gemessener Wertepaare; aus jeder solchen Kombination von zwei Gleichungen berechnet sich b und C. In den Tab. I, II, III ist unter b_m bzw. C_m das arithmetische Mittel der b- bzw. C-Werte angegeben. Unter i'' sind dann die nach Formel (9) vermittelst b_m und C_m berechneten Spitzenstromstärken verzeichnet. Der größte Unterschied zwischen dem experimentellen Wert der Stromstärke und dem nach Formel (9) berechneten erreicht in der Tab. I den Wert von ca. 1 Proz., in der Tab. II ca. 2 Proz., in der Tab. III 1,5 Proz. Diese Unterschiede liegen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler, so daß die Formel (9) als analytischer Ausdruck der in Fig. 7 dargestellten Messungen gelten kann.

Die zweite Methode zur Prüfung der Formel (9) besteht in folgendem. Stellt man den Ausdruck auf:

$$\Delta = \sqrt{\frac{i_{V+\Delta V}}{V+\Delta V-M}} - \sqrt{\frac{i_V}{V-M}},$$

wobei $i_{V+\Delta V}$ bzw. i_V den Spitzenstrom für das Spitzenpotential $(V+\Delta V)$ bzw. V bedeutet, so ergibt sich, falls man nach Gleichung (9) diese i-Werte einsetzt [also $i_V = C(V-M)(V+b)^2$ und $i_{V+\Delta V} = C(V+\Delta V-M)(V+\Delta V+b)^2$],

$$\Delta = \sqrt{C}\cdot\Delta V.$$

Berechnet man daher Δ für eine Reihe äquidistanter Spannungen, d. h. für ΔV = konst., so muß Δ, im Falle der Gültigkeit der Beziehung (9), konstant sein. Die Tabellen zeigen, daß die so berechneten Δ diese Forderung bestens erfüllen.

§ 7. Nach Gleichung (5) des § 5 sollte die Erzeugende der ersten Ionisierungsschicht, d. h. des ersten Ionisierungskegels, linear mit dem Spitzenpotential ansteigen. Um zu sehen, ob dieses tatsächlich der Fall ist, wurden Mikrophotographien der Spitzenentladung bei verschiedenen angelegten Spannungen

aufgenommen. Die hierzu verwendete Anordnung ist in Fig. 10 skizziert.

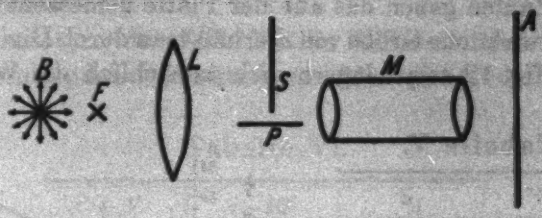


Fig. 10.

Die Lichtquelle B dient zur Beleuchtung des Quarzfadens F, den man sich senkrecht zur Zeichnungsebene verlaufend denken muß. Die Linse L entwirft in der Ebene der Spitze S, welche sich gegenüber einer geerdeten Platte P befindet, ein reelles, verkleinertes Bild des Quarzfadens. Das Mikroskop M vergrößert S und das reelle Bild des Quarzfadens auf das 40fache. In A befindet sich die photographische Platte. Der Quarzfaden wurde so justiert, daß sein Bild die Spitze gerade tangierte. Dies wurde vor und nach jeder Aufnahme auf der Mattscheibe des photographischen Apparates kontrolliert. Zuerst legte man eine bestimmte Spannung an die Spitze an und ließ das Spitzenlicht während 10 Minuten auf die photographische Platte wirken. Dann wurde die Spitze geerdet und der Quarzfaden mittels der Lampe B während 5 Sekunden beleuchtet. Man erhielt so auf der photographischen Platte das Bild der Spitze, der Lichthaut, d. h. der beiden Ionisierungsschichten und des Quarzfadens. Das auf der Platte enthaltene Bild ist schematisch in der Fig. 11 gezeichnet.

Fig. 11.

Die horizontale Gerade F bedeutet den Quarzfaden, das schraffierte Stück, die die Spitze bedeckende Lichthaut. d ist der Abstand vom Quarzfaden bis zum oberen Rande der Lichthaut. Es ist $d = l \cos \gamma$, wo l die Erzeugende der ersten Ionisierungsschicht und γ den halben Kegelwinkel der Spitze bedeutet. Die Ausmessung von d erfolgte mittels eines Zeiss'schen Komparators. Die Resultate der Messungen (aus sechs photographischen Aufnahmen bei sechs verschiedenen Spitzen-

potentialen) sind in der Tab. V enthalten und in der Fig. 12 graphisch dargestellt.

Die Zahlen geben das auf der Platte gemessene d in Zentimeter, die wirkliche Größe von d erhält man durch Division mit 40. Wie die Fig. 12 zeigt, lagern sich tatsächlich die Werte von d

Tabelle V.

$+V$	d
3055	0,771
3962	0,970
4520	1,092
4960	1,226
5490	1,343
5860	1,513

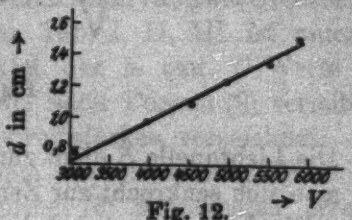


Fig. 12.

beiderseits einer geraden Linie an, wie es die Theorie verlangt. Die Messung von d wird erschwert durch die stetige Abnahme der Lichtintensität am Rande der Lichthaut. Die Photographien wurden in freier Luft aufgenommen. Der Durchmesser des verwendeten Platindrahtes, aus dem die Spitze gezogen war, betrug 0,17 mm. Der Abstand der Spitze von der geerdeten Platte war ca. 0,5 cm.

§ 8. Wenn wirklich nach den Überlegungen, die zur Aufstellung der Beziehung (5) und (6) sowie zu der endgültigen Formel (9) geführt haben, die Oberflächengröße der Ionisierungsschichten einen so bestimmenden Einfluß auf die Intensität des Spitzenstromes ausübt, dann sollte es möglich sein, den Verlauf der Charakteristik dadurch zu ändern, daß man die weitere Ausdehnung der Ionisierungsschichten an der Spitze mit wachsendem Potential verhindert. Dieses kann man experimentell dadurch erreichen, daß man eine Spitze verwendet, die nur ganz wenig aus einem umschmolzenen Glasrohr herausragt. Legt man an eine solche Spitze wachsende Spannung an, so werden sich zuerst die Ionisierungsschichten ungestört ausbilden können, bis von einem bestimmten Potential an das umgebende Glasrohr ein weiteres Wachsen der Schichten unmöglich macht.

Versuche mit einer solchen, allerdings nicht kegelförmigen, glasgeschützten Spitze wurden in freier Luft ausgeführt. Die

Spitze war aus einem Platindraht von etwa 0,05 mm Durchmesser gezogen. Die Resultate sind in der Tab. VI und Fig. 13 zusammengestellt.

Δ bedeutet in der Tab. VI die Differenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stromstärken. Man sieht, daß bis etwa

Tabelle VI.

$+V$	$i \cdot 10^3$	Δ
2500	44,1	93,1
3000	137,2	108,8
3500	246,0	112,0
4000	358,0	147,0
4500	505,0	167,0
5000	672,0	203,0
5500	875,0	200,0
6000	1075,0	230,0
6500	1305,0	204,0
7000	1509,0	

5000 Volt die Charakteristik die gewöhnliche Form besitzt, bei höheren Spannungen aber ist Δ konstant, d. h. jetzt ist der Spitzenstrom eine lineare Funktion des Potentials. Extrapoliert man die Gerade bis zu ihrem Schnittpunkte P mit der Abszissenachse,

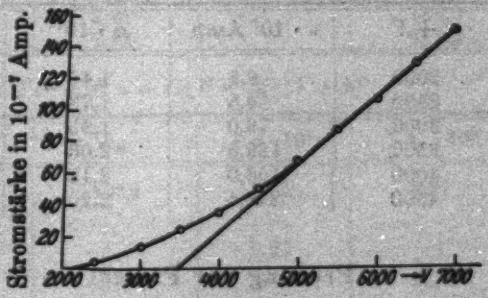


Fig. 13.

so ist die Abszisse von P größer als M. Man ersieht hieraus, daß tatsächlich dann, wenn die Ionisierungsschichten keinen Platz haben, um sich auszudehnen, die Charakteristik des Spitzenstromes eine total andere wird.

§ 9. Um zu zeigen, daß die Formel (9) nur für gut ausgebildete kegelförmige Spitzen gültig ist, wurden Versuche mit einer Spitze angestellt, durch welche während längerer Zeit negativer Spitzenstrom hindurchgegangen war. Während die Spitze vor der negativen Entladung unter dem Mikroskop als kegelförmig mit einem ausgezeichnet ausgebildeten äußersten

Ende erschien, zeigte sie sich nach der Entladung stark abgestumpft. Die Fig. 14 stellt schematisch bei vielfacher Vergrößerung diese Spitze dar, sie wurde bei den folgenden Versuchen gebraucht.

Fig. 14.

Die Versuchsanordnung war genau dieselbe wie bei den in § 3 beschriebenen Versuchen. Als Gas wurde ebenfalls Wasserstoff verwendet. Der Durchmesser des verwendeten Platindrahtes betrug 0,23 mm, der Abstand vom Zylinderboden 1,5 cm.

Die Resultate der Messungen sind in den Tab. VII, VIII, IX, X, XI und Fig. 15 enthalten.

Tabelle VII.

Druck im Entl.-Gefäß auf 0° red. 709 mm Hg. Zimmer-Temp. 14,5°.
$M = 1700\ V$.

Prüfung der Warburgschen Formel.

$+V$	$i \cdot 10^7$ Amp.	$a \cdot 10^{13}$	$a_m \cdot 10^{13}$	$i' \cdot 10^7$
2000	8,5	1,42		11,5
2500	34,5	1,73		38,4
3000	76,0	1,95	1,915	74,5
3500	129,5	2,06		120,5
4000	196,0	2,13		176,0
4500	278,5	2,20		242,0

Prüfung der Formel $i = C(V - M)(V + b)^2$.

$+V$	b	b_m	$\sqrt{c} \cdot 10^8$	$\sqrt{c_m} \cdot 10^8$
2000 4500	862	1216	1,85	1,79
2500 4000	1230		1,76	
3000 3500	1495		1,70	$c_m = 3{,}21 \cdot 10^{-16}$
2000 3500	518		2,12	
2500 4000	1230		1,76	
3000 4500	1960		1,54	

Tabelle VII (Fortsetzung).

$+V$	$i \cdot 10^7$ A.	$\Delta \cdot 10^4$	$i'' \cdot 10^7$ A.
2000	8,5	0,125	10,0
2500	34,5	0,107	35,5
3000	76,0	0,085	74,5
3500	129,5	0,072	129,0
4000	196,0	0,074	201,0
4500	278,5		294,0

Tabelle VIII.

Druck im Entl.-Gefäß. 535,7. $M = 1475$ V.

Prüfung der Warburgschen Formel.

$+V$	$i \cdot 10^7$	$a \cdot 10^{12}$	$a_m \cdot 10^{12}$	$i' \cdot 10^7$ A.
1750	10,5	2,18		12,55
2000	28,0	2,19		27,3
2250	40,5	2,32	2,6	45,4
2500	65,0	2,54		61,6
2750	96,0	2,73		91,2
3000	130,0	2,84		119,0
3250	165,0	2,86		150,0
3500	203,0	2,87		184,0
3750	242,5	2,84		222,2

Prüfung der Formel $i = C(V - M)(V + b)^2$.

$+V$	b	b_m	$\sqrt{c} \cdot 10^8$	$\sqrt{c_m} \cdot 10^8$
1750 3750	1259	1059	2,05	2,27
2000 3500	906		2,27	
2250 3250	759		2,40	$c_m =$ $5{,}17 \cdot 10^{-16}$
2500 3000	630		2,54	
1750 2750	745		2,48	
2000 3000	533		2,61	
2250 3250	759		2,40	
2500 3500	1339		2,07	
2750 3750	2600		1,62	

Tabelle VIII (Fortsetzung).

$+V$	$i \cdot 10^7$ A.	$\Delta \cdot 10^4$	$i'' \cdot 10^7$ A.
1750	10,5	0,042	11,2
2000	23,0	0,041	25,5
2250	40,5	0,073	43,8
2500	65,0	0,072	67,4
2750	96,0	0,055	96,0
3000	130,0	0,040	130,2
3250	165,0	0,040	171,0
3500	203,0	0,027	217,0
3750	242,5		272,0

Tabelle IX.

Druck im Entl.-Gefäß red. auf 0° 252,3 mm Hg. Zimmer-Temp. 15,8° C.

$M = 990\ V$.

Prüfung der Warburgschen Formel.

$+V$	$i \cdot 10^7$	$a \cdot 10^{13}$	$a_m \cdot 10^{13}$	$i' \cdot 10^7$ A.
1250	17,5	5,38		21,2
1500	44,5	5,80		49,9
1750	81,0	6,10	6,55	87,2
2000	131,5	6,52		132,5
2250	192,5	6,78		186,0
2500	276,0	7,30		247,0
2750	385,0	7,94		317,0

Prüfung der Formel $i = C(V-M)(V+b)^2$.

$+V$	b	b_m	$\sqrt{c} \cdot 10^3$	$\sqrt{c_m} \cdot 10^3$
1250 2750	627	707	4,36	4,21
1500 2500	730		4,18	
1750 2250	845		3,98	
1250 2000	672		4,26	$c_m =$ $17{,}8 \cdot 10^{-16}$
1500 2250	832		4,00	
1750 2500	695		4,22	
2000 2750	550		4,46	

Tabelle IX (Fortsetzung).

$+V$	$i \cdot 10^7$ A.	$\Delta \cdot 10^4$	$i'' \cdot 10^7$ A.
1250	17,3	0,112	17,75
1500	44,5	0,101	44,2
1750	81,0	0,107	81,8
2000	131,5	0,092	132,0
2250	192,5	0,118	196,5
2500	276,0	0,125	277,0
2750	385,0		374,0

Tabelle X.

Druck im Entl.-Gefäß auf 0° red. 94,7 mm Hg. Zimmer-Temp. 15,5° C.

$M = 720\ V.$

Prüfung der Warburgschen Formel.

$+V$	$i \cdot 10^7$ Amp.	$a \cdot 10^{11}$	$a_m \cdot 10^{11}$	$i' \cdot 10^7$ Amp.
800	9,5	1,49	1,78	11,4
1000	44,0	1,57		49,8
1200	101,5	1,76		102,5
1400	182,0	1,91		170,0
1600	305,0	2,16		251,0

Prüfung der Formel $i = C(V - M)(V + b)^2$.

$+V$	b	b_m	$\sqrt{c} \cdot 10^8$	$\sqrt{c_m} \cdot 10^8$
800	332	300	9,62	9,67
1600				
1000	283		9,74	
1400				$c_m =$
800	389		9,00	$93,5 \cdot 10^{-16}$
1200				
1000	283		9,74	
1400				
1200	214		10,25	
1600				

$+V$	$i \cdot 10^7$	$\Delta \cdot 10^4$	$i'' \cdot 10^7$
800	9,5	0,16	9,05
1000	44,0	0,20	44,3
1200	101,5	0,19	101,2
1400	182,0	0,22	184,0
1600	305,0		298,0

Tabelle XI.

Druck im Entl.-Gefäß auf 0° red. 24,7 mm Hg. Zimmer-Temp. 13,2° C.
$M = 540\ V$.

Prüfung der Warburgschen Formel.

$+V$	$i \cdot 10^7$	$a \cdot 10^{11}$	$a_m \cdot 10^{11}$	$i' \cdot 10^7$ Amp.
600	21,0	5,83	8,125	29,2
650	46,5	6,50		58,2
700	79,0	7,04		90,9
750	127,0	8,06		128,0
800	207,0	9,97		169,0
850	300,0	11,35		214,0

Prüfung der Formel $i = C(V - M)(V + b)^2$.

$+V$	b	b_m	$\sqrt{c} \cdot 10^7$	$\sqrt{c_m} \cdot 10^7$
600 850	− 220	− 234	4,92	4,965
650 800	− 251		5,14	
700 750	− 237		4,80	$c_m =$ $24{,}8 \cdot 10^{-14}$
600 750	− 125		3,93	
650 800	− 251		5,14	
700 850	− 321		5,86	

$+V$	$i \cdot 10^7$	$\Delta \cdot 10^4$	$i'' \cdot 10^7$ A.
600	21,0	0,18	19,9
650	46,5	0,17	47,5
700	79,0	0,24	86,1
750	127,0	0,36	138,5
800	207,0	0,28	207,0
850	300,0		292,0

Vergleicht man die Tab. I, welche Messungen bei ungefähr demselben Drucke, aber bei *kegelförmiger* Spitze enthält, mit der Tab. VII, so ersieht man, daß, während in der Tab. I der größte Unterschied zwischen der nach Formel (9) berechneten und der experimentellen Stromstärke nur ca. 1 Proz. ausmacht, die entsprechende Größe in der Tab. VII ca. 18 Proz. beträgt. Die Ungültigkeit der Formel (9) zeigt sich noch besser bei Betrachtung der Größe Δ. Diese Werte sollten

nach Formel (9) konstant sein. In der Tab. VII zeigen sie dagegen einen systematisch abnehmenden Gang. Aus den entsprechenden Tab. II und VIII ergibt sich dasselbe. Während in der Tab. II der größte Unterschied zwischen der nach Formel (9) berechneten und der beobachteten Stromstärke ca. 2 Proz. beträgt, ist er in der Tab. VIII etwa 11 Proz.

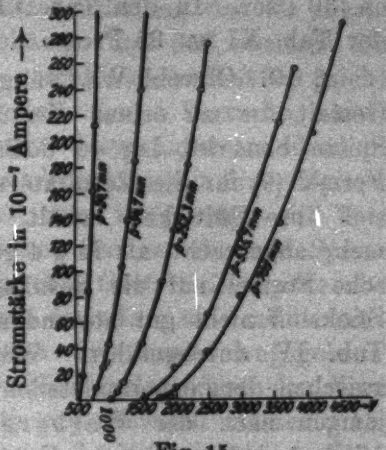


Fig. 15.

Bei niedereren Drucken (kleiner als etwa 300 mm Hg) wird das Verhalten aber anders. Denn vergleicht man die entsprechenden Tab. III und IX, so erhält man maximal für die Differenzen $(i'' - i)$ in der Tab. III den Wert ca. 1,5 Proz., in der Tab. IX den Wert von nur ca. 3 Proz. Die Tab. X zeigt ebenfalls analog der Tab. IX eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Werten der Stromstärke und den nach Formel (9) berechneten. Man kann dies folgendermaßen deuten: nimmt man als sehr wahrscheinlich an, daß die Oberflächen der Ionisierungsschichten für $V = M$ mit abnehmendem Druck wachsen, so werden für eine Spitze von der Form, wie sie in Fig. 14 dargestellt ist, bei einem gewissen niederen Druck die Ionisierungsschichten bei eintretender Entladung das ganze untere Ende der Spitze bedecken. Da die Seitenfläche dieser Spitze (Fig. 14) einem Kegel angehört, so wird die Ionisierungsschicht bei steigender Spannung der Beziehung (7) folgen und die Formel (9) wird ihre Gültigkeit wieder behalten.

Bei den Messungen der Tab. XI, die bei dem kleinsten Druck (25 mm Hg) angestellt wurden, erkennt man einen wachsenden systematischen Gang der Größe Δ. Bei so kleinen Drucken scheint die Gültigkeit der Formel (9) aufzuhören, wahrscheinlich deshalb, weil nun nicht mehr die Voraussetzungen erfüllt sind, die zu ihrer Ableitung geführt haben. In den Tab. VII, VIII, IX, X und XI ist auch die Prüfung

der Warburgschen Formel durchgeführt. Wie die Rechnungen zeigen, kann man die Warburgsche Formel auf für diesen Fall *nicht* anwenden. So beträgt der größte Unterschied zwischen dem experimentellen Wert der Stromstärke und dem nach der Warburgschen Formel berechneten in der Tab. VII ca. 30 Proz. In den Tab. VIII, IX und X ca. 20 Proz., in der Tab. XI ca. 35 Proz.

§ 10. Obwohl Warburg nichts über die mikroskopische Gestalt der zu seinen Versuchen in Stickstoff verwendeten Spitze bemerkt, lag es doch nahe zu prüfen, ob die neue Formel (9) für die Resultate seiner alten Messungen in Stickstoff ihre Gültigkeit behält. Diese Prüfung erschien um so mehr angebracht, als in § 4 gezeigt wurde, daß die Warburgsche Formel auf die Resultate seiner eigenen Messungen in Stickstoff nicht gut anwendbar ist. Die Rechnung ist in der Tab. IV durchgeführt. Während der größte Unterschied zwischen dem experimentellen Wert der Stromstärke und demjenigen nach der Warburgschen Formel berechneten ca. 17 Proz. beträgt, ist der Unterschied zwischen dem experimentellen Wert der Stromstärke und dem nach Formel (9) berechneten nur ca. 1,5 Proz.

§ 11. Obwohl die Prüfung der Formel (9) nach den verschiedenen beschriebenen Methoden stets zu dem Resultat geführt hat, daß ihre Gültigkeit erwiesen wurde, so besteht trotzdem die Tatsache, daß Warburg, Zeleny, Tamm und andere (a. a. O.) die Warburgsche Formel erfolgreich auf ihre Messungen anwenden konnten. Es gibt allerdings auch Forscher, welche für die Spitzenentladung einen anderen funktionellen Zusammenhang als Warburg fanden. Sieveking[1]) findet z. B., daß die Stromstärke bis zu einer gewissen Spannung proportional der ersten Potenz der Spannung wächst; Töpler[2]) teilt die ganze Spitzenentladung in drei Bereiche: im ersten Bereich der kleinen Stromstärken gilt eine lineare Beziehung zwischen Stromstärke und Spannung; im zweiten Bereiche der mittleren Stromstärken gilt die Warburgsche Formel, im dritten Bereiche der großen Stromstärken wächst der

1) H. Sieveking, Ann. d. Phys. 1. S. 299. 1900.
2) M. Töpler, Ann. d. Phys. 18. S. 757. 1905.

Strom mit der dritten Potenz der Spannung. Töpler bemerkt, daß der Übergang von einem Bereiche zum anderen von der Schärfe der Spitze abhängt und kontinuierlich verläuft.

Diese Diskrepanz zwischen den Resultaten der verschiedenen Forscher läßt sich wahrscheinlich darauf zurückführen, daß erstens die Charakteristik der Spitzenentladung von der mikroskopischen Gestalt der Spitze abhängt, und daß zweitens die Versuche bei *ruhender Luft* in geschlossenen Gefäßen nicht eindeutig sind. Denn durch die beschriebenen Versuche, einerseits mit einer kegelförmigen Spitze, deren äußerstes Ende in eine scharfe Spitze auslief, und andererseits mit einer Spitze, deren äußerstes Ende abgestumpft war, ist gezeigt, daß der funktionelle Zusammenhang zwischen Stromstärke und Spannung wirklich von der mikroskopischen Gestalt der Spitze abhängt. Es sei bemerkt, daß schon Hovda[1]) eine solche Abhängigkeit vermutete. Aber auch der zweite angegebene Grund für die Diskrepanzen, die Nichteindeutigkeit der Versuche in ruhender Luft, läßt sich experimentell stützen. Es wurden dazu Versuche in ruhender Luft ausgeführt, wobei dieselbe Versuchsanordnung angewendet war, wie bei den Versuchen mit Wasserstoff. Die Luft wurde durch Trockenröhren mit $CaCl_2$ und P_2O_5 zugeleitet. Das Entladungsgefäß stand in direkter Verbindung mit einem Trockenreservoir. Eine Spitze an einem Platindraht von 0,23 mm Durchmesser im Abstande von 1,5 cm vom Zylinderboden kam zur Benutzung. Die Messungen sind dabei folgendermaßen angestellt worden: es wurde zuerst Luft durch das Entladungsgefäß hindurchgesaugt und *während des Hindurchsaugens* die Stromstärke gemessen. Die Resultate dieser Messungen sind in der Fig. 16 durch Kreuze angedeutet.

Die Stromstärke wurde bei wachsender Spannung vom Minimumpotential an bis zu 8000 Volt und dann bei abnehmender Spannung zurück bis zum Minimumpotential gemessen. Das gleiche Verfahren wurde wiederholt, wodurch man vier Kurvenäste erhielt. Der 2., 3. und 4. Kurvenast fielen mit dem ersten zusammen. Hierauf wurde in frischer, aber *ruhender* Luft gemessen, wobei die sonstigen Verhältnisse dieselben blieben, wie bei Aufnahme der Stromstärke in hindurch-

1) O. Hovda, a. a. O.

strömender Luft. Diese Messungen sind in der Fig. 16 durch volle Kreise angedeutet. Wiederum wurden wie oben vier Äste aufgenommen, wobei der 2., 3. und 4. Ast mit dem ersten zusammenfielen. Nachdem das Gas ca. 12 Stunden in dem Entladungsgefäß geruht hatte, fand eine Wiederholung der Messung mit 7 Kurvenästen statt, wobei aber jetzt der 4., 5., 6. und 7. Kurvenast erst mit dem dritten zusammenfielen. Alle diese Äste wurden direkt nacheinander aufgenommen. Die Resultate dieser Versuche sind in Fig. 16 mit hohlen Kreisen bezeichnet; die Nummern der Äste sind in der Figur angebracht. Die Divergenz zwischen den verschiedenen Kurven, wie sie in der Fig. 16 auftritt, läßt sich nicht auf eine Zufälligkeit zurückführen, denn in einer größeren Anzahl solcher Versuche trat sie immer auf. Der Grund dieser Erscheinungen konnte nicht aufgefunden werden (Ozon, Feuchtigkeit?); aus den Versuchen war lediglich der Schluß zu ziehen, daß die Ströme aus einer Spitze in *ruhender* Luft nicht, dagegen bei *hindurchgesaugter* Luft vollkommen reproduzierbar sind. Dieser letztere Umstand führte dazu, die Formel (9) für kegelförmige Spitze auch bei strömender Luft zu prüfen. Die Versuchsanordnung blieb dieselbe. Die Resultate der Messungen sind in der Tab. XII und Fig. 17 wiedergegeben.

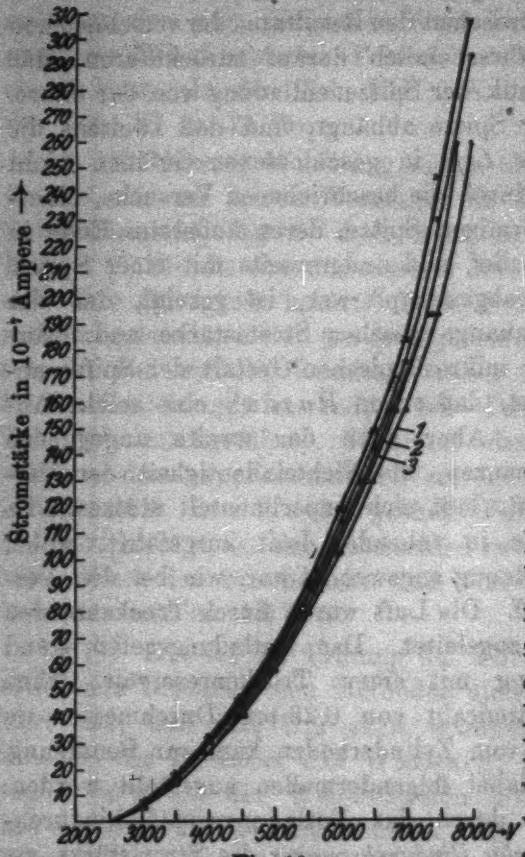


Fig. 16.

Tabelle XII.

Druck im Entl.-Gefäß auf 0° red. 718,9 mm Hg. Zimmer-Temp. 18° C.
$M = 2500\ V$.

Prüfung der Warburgschen Formel.

$+V$	$i \cdot 10^7$	$a \cdot 10^{13}$	$a_m \cdot 10^{13}$	$i' \cdot 10^7$
3000	6,76	4,51	4,88	7,2
3500	15,8	4,51		16,9
4000	28,4	4,73		29,0
4500	43,7	4,86		43,6
5000	61,2	4,90		60,5
5500	83,6	5,07		79,7
6000	109,9	5,23		101,5

Prüfung der Formel $i = C(V - M)(V + b)^2$.

$+V$	b	b_m	$\sqrt{c} \cdot 10^8$	$\sqrt{c_m} \cdot 10^8$
3000	2760	2856	6,88	6,39
6000				
3500	2530		6,60	
5500				$c_m =$
4000	3320		5,94	$4{,}08 \cdot 10^{-17}$
5000				
3000	2530		6,65	
4500				
3500	2640		6,47	
5000				
4000	3130		6,50	
5500				
4500	3080		6,17	
6000				

$+V$	$i \cdot 10^7$	$\Delta \cdot 10^4$	$i'' \cdot 10^7$
3000	6,76	0,030	7,0
3500	15,8	0,038	16,5
4000	28,4	0,032	28,8
4500	43,7	0,027	44,2
5000	61,2	0,033	63,0
5500	83,6	0,033	85,5
6000	109,9		112,0

Aus der Tabelle ersieht man, daß die Konstante a der Warburgschen Formel für strömende Luft einen systematisch wachsenden Gang zeigt, und daß die nach Formel (9) be-

rechneten Ströme sich viel besser den experimentellen Werten anpassen, als diejenigen, die nach der Warburgschen Formel berechnet sind.

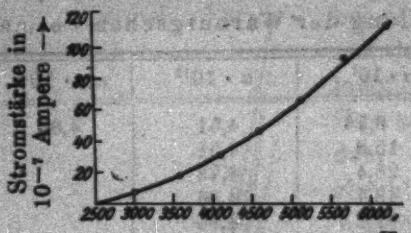


Fig. 17.

§ 12. Die Resultate der beschriebenen Versuche können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. Die Charakteristik der Spitzenentladung ist von der mikroskopischen Gestalt der Spitze abhängig.

2. Die Charakteristik der positiven Spitzenentladung für Spitzen mit gut ausgeprägtem kegelförmigen Ende läßt sich analytisch durch die Formel darstellen:

$$i = C(V - M)(V + b)^2,$$

wo C, M, b für eine bestimmte Spitze, einen bestimmten Druck und ein bestimmtes Gas konstante Größen sind.

3. Die Erzeugende des die Spitze umhüllenden Lichtkegels wächst linear mit der Spannung.

4. Bei Bedingungen, bei welchen der die Spitze umhüllende Lichtkegel sich nicht ausdehnen kann, hängt die Stromstärke linear von der Spannung ab.

5. Die Spitzenstromstärken, die in geschlossenen Gefäßen und in ruhender Luft gemessen werden, sind nicht ohne weiteres reproduzierbar.

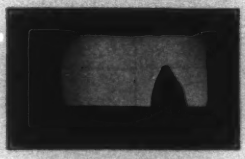
6. Wird dagegen die Luft durch das Entladungsgefäß hindurchgesaugt, so sind die Spitzenströme reproduzierbar und befolgen das unter 2. angegebene Gesetz.

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Zürich unter Leitung von Herrn Professor Dr. Edgar Meyer ausgeführt. Ihm sowie Herrn Professor Dr. Greinacher schulde ich für die vielfache Unterstützung großen Dank.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

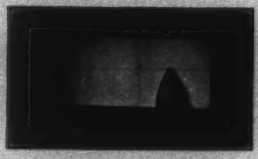
(Eingegangen 8. Januar 1923.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.



Spitze vor Entladung

Fig. 1.



Spitze nach einer einstündigen + Entladung von 4000 Volt

Fig. 2.

Spitze vor Entladung

Fig. 3.

Spitze nach einer einstündigen Entladung von − 4000 Volt

Fig. 4.

J. Finkelstein-Cukier.

Inhalt.

Seite

[illegible]. Die Funkenspektren des Aluminiums. Teil II . 537

[illegible] und E. Lax. Über den Einfluß metallischer Oberflächen auf die Spektren von Hg, Cd, Hg, und O 563

[illegible]. Photoelektrische Wirkungen von Tonzellen auf semipermeable Membranen 587

[illegible]. Differentialformen der Zustandsgleichung und ihre Anwendungen 591

[illegible]. Zur Arbeit H. Kniepkampffs: Über das kontinuierliche Röntgenspektrum 608

Die Redaktion der Annalen wird von den unterzeichneten Herren besorgt. Der geschäftliche Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: München, Leopoldstraße 9/I.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Zeichnungen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls zusätzliche mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung der ersten Korrekturbogen an die Druckerei auf dessen Rand bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bitten wir an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Auszugsweiser Abdruck auch für die Annalen bestimmter Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Redaktionen sind es möglichst sorgfältiger Ausführung eines Manuskriptes schuldig, dasselbe [illegible] Korrekturen (nicht in den Manuskripten selbst) durchzusehen. Da die Figuren [illegible] in den Satz eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehört.

[illegible] sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes [illegible] und zwar möglichst in der in den „Vorschriften [illegible] Reihenfolge mit Angabe des Namens und Vornamens, [illegible] Seiten- und Jahrzahl aufzuführen.

1923. № 16.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 71.

1. *Die Funkenspektren des Aluminiums. Teil II*[1]*); von F. Paschen.*

Das Spektrum des einfach ionisierten Aluminiums Al II.

Die Wellenlängen der folgenden Tabelle sind relativ zu Heliumlinien und anderen sicheren Normalen in internationalen Å.-E. gemessen. Der Fehler beträgt bei der Messung der stärkeren Linien mit großem Gitter wenige Tausendstel Å.-E. Die Komponenten der aufgelösten Gruppen sind relativ zueinander auf $^1/_{1000}$ Å.-E. genau festgelegt. Frühere Messungen einzelner Linien oder nicht aufgelöster Gruppen im Luftfunken (letzte Messung von R. Grünter[2]), vorzügliche Reproduktionen von Eder und Valenta[3]) sind, wohl wegen der Unschärfe meist stark abweichend. Die vollständigsten bisherigen Angaben über das Luftfunkenspektrum des Al rühren von Exner und Haschek[4]) her, welche sich auf eine Mischung der Spektra von Al I, Al II und Al III beziehen. Die charakteristischen Linien und Gruppen des Al II enthält keine der bisherigen Tabellen.

Die Wellenlängen des Spektrums des Al II.

Int.[5])	λ_{Luft}	ν	Kombination			
1	7471,37	13380,7		1 m Gitter		
0,5	7130,38	14001,0	$5F - 10f$?	„	„	auf einer Platte eben sichtbar.
0,5	7138,81	14004,0	$5f_1 - 10f$	„	„	
0,5	7134,66	14012,2	$5f_2 - 10f$	„	„	
0	7131,29	14018,8	$5f_3 - 10f$	„	„	

1) Teil I, Ann. d. Phys. 71. S. 142. 1923. Die dort gegebene Einleitung gilt auch für Teil II.

2) R. Grünter, Zeitschr. f. wiss. Photographie 13. S. 1. 1913.

3) J. M. Eder und E. Valenta, Atlas typischer Spektren. Wien 1911. Tafel XLI 9, 10; XLVIII 8 und S. 137.

4) F. Exner u. E. Haschek, Die Spektren d. Elemente III. S. 10. 1912.

5) Die Intensitäten sind die mit dem angegebenen Apparat photographierten; die angegebenen Wellenlängenzahlen sind bei diesen Intensitäten gemessen. Mit dem großen Gitter schwach bezeichnete Linien können in Prismenapparaten recht stark sein. In vielen Fällen werden diesbezügliche Angaben besonders gemacht (z. B. 5146-Gruppe).

Int.	λ_{Luft}	ν	Kombination		
3	7063,624	14153,13	$4s - 4p_3$	1 m Gitter	charakterist. Triplet. Eder u. Valenta: 7057,9, 7042,5 Rowl. Å.-E. 3. Linie auf Atlas zu sehen.
4	7056,560	14167,30	$4s - 4p_2$	„ „	
5	7042,056	14196,48	$4s - 4p_1$	„ „	
1	6919,94	14447,0		„ „	
3	6837,094	14622,06	$4p_1 - 5s$	„ „	
2	6823,380	14651,45	$4p_2 - 5s$	„ „	
1	6816,827	14665,53	$4p_3 - 5s$	„ „	
0	6699,455	14922,47	$5s - 6p_3$	„ „	getr. v. 6695,925 des Al I
0,5	6696,390	14929,29	$5s - 6p_1$	„ „	getrennt von 6695,925 des Al I.
0,5	6674,20	14978,93		„ „	getr. v. 6698,422 des Al I
10	6243,347	16012,62	$4p_1 - 4d_1$	„ „	starkes charakterist. Triplet. Grünter: 6245,05 (2 u) 6233,60 (1 u) intn. Eder u. Valenta 6245,2, 6233,5, 6228 Rowl. E.
7	6231,759	16042,40	$4p_2 - 4d_2$	„ „	
5	6226,193	16056,73	$4p_3 - 4d_3$	„ „	
3	6201,492 *d*	16120,69	$4F - 6f'$	„ „	
4	6183,386 *d*	16167,90	$4f_1 - 6f'$	„ „	
3	6182,282 *d*	16170,78	$4f_2 - 6f'$	„ „	
2	6181,572 *d*	16172,64	$4f_3 - 6f'$	„ „	
3	5867,81	17037,40	$4d_3 - 6f_3$	„ „	fehlt bei Gleichstrom, hell bei kleinstem Funken.
7	5861,53	17055,65	$4d_2 - 6f_2$	„ „	
5	5853,62	17078,70	$4d_1 - 6f_1$	„ „	
3	5613,19	17810,39		„ „	
10	5593,23	17874,03		„ „	fehlt bei Gleichstrom, hell beim kleinsten, dunkler bei längerem Funken, gehört wahrscheinlich zu Al II.
1	5441,5	18372,2		„ „	
0	5372,29 ?	18608,85	$4d_2 - 7p_2$?	„ „	
1	5371,86	18610,37	$4d_1 - 7p_1$	„ „	
1	5158,187 *d*	19381,25	$4F - 7f'$	großes Gitter	Intensitäten mit 1 m-Gitter etwa 5 bis 3, hier aber ohne Auflösung in die Feinstruktur.[1]
1,5	5145,654 *d*	19428,47	$4f_1 - 7f'$	„ „	
1	5144,998	19430,95	$4f_2^a - 7f'$	„ „	
0,5	5144,875	19431,41	$f_2^b - 7f'$	„ „	
0,5	5144,413 *d*	19433,15	$4f_3 - 7f'$	„ „	
0,5	5100,8 *u*	19599,2	$4d_3 - 7f_3$	Glasprismа	schwach i. Vakuum-Abreißbogen nicht i. kathod. Licht.
0,5	5093,3 *u*	19628,3	$4d_2 - 7f_2$	„	
0,5	5084,8 *u*	19661,0	$4d_1 - 7f_1$	„	
10	4663,054	21439,16		großes Gitter	Grünter 4663,363 (5 u) magnet. Zerleg. normales Triplet.
1,5	4650,646	21496,38	$4F^a - 8f'$	„ „	
2	4650,544	21496,85	$4F^b - 8f'$	„ „	
3,5	4640,384	21543,91	$4f_1^a - 8f'$	„ „	in III. Ordnung des großen Gitters eben aufgelöst.
4	4640,362	21544,01	$4f_1^b - 8f'$	„ „	

1) Vgl. Anm. 5 auf S. 537.

Int.	λ Luft	ν	Kombination			
1,5	4639,833	21546,47	$4\,f_3^a - 8\,f'$	großes	Gitter	
2	4639,725	21546,97	$4\,f_3^b - 8\,f'$	„	„	
1	4639,384	21548,55	$4\,f_2^a - 8\,f'$	„	„	
0,5	4639,326	21548,83	$4\,f_2^b - 8\,f'$	„	„	
4	4640,373	21543,96	$4\,f_1 - 8\,f'$	„	„	die 2 stärksten Komp. als eine gemessen.
4	4589,750	21781,58	$4\,d_3 - 8\,f_3$	„	„	
1	4589,689	21781,87	$4\,d_3 - 8\,f_3$	„	„	
5	4588,194	21788,97	$4\,d_2 - 8\,f_2$	„	„	
0,5	4588,082	21789,50	$4\,d_1 - 8\,f_2$	„	„	
6	4585,820	21800,25	$4\,d_1 - 8\,f_1$	„	„	
1,5	4356,807	22946,15	$4\,F^a - 9\,f'$	„	„	
2	4356,711	22946,65	$4\,F^b - 9\,f'$	„	„	
3,5	4347,802	22993,66	$4\,f_1^a - 9\,f'$	„	„	in II. und III. Ordnung des großen Gitters soeben aufgelöst.
4	4347,785	22993,76	$4\,f_1^b - 9\,f'$	„	„	
1,5	4347,316	22996,24	$4\,f_3^a - 9\,f'$	„	„	
2,0	4347,223	22996,73	$4\,f_3^b - 9\,f'$	„	„	
1,0	4346,918	22998,34	$4\,f_2^a - 9\,f'$	„	„	
0,5	4346,866	22998,60	$4\,f_2^b - 9\,f'$	„	„	
4	4347,794	22993,71	$4\,f_1 - 9\,f'$	„	„	die 2 stärksten Komp. als eine gemessen.
4	4227,982	23645,29	$4\,d_3 - 9\,f_3$	„	„	starkes charakter. Triplet. Feinstrukt. aufgelöst in II. und III. Ordnung des großen Gitters. In Vakuumfunken unscharf vorhanden.
1,5	4227,923	23645,62	$4\,d_3 - 9\,f_3$	„	„	
0,5	4227,861	23646,00	$4\,d_1 - 9\,f_3$	„	„	
5	4227,493	23648,02	$4\,d_2 - 9\,f_2$	„	„	
2	4227,406	23648,52	$4\,d_1 - 9\,f_2$	„	„	
0	4226,904	23651,34	$4\,d_2 - 9\,f_1$	„	„	
6	4226,812	23651,83	$4\,d_1 - 9\,f_1$	„	„	
0,5	4168,511	23982,63	$4\,F^a - 10\,f'$	„	„	
1	4168,424	23983,13	$4\,F^b - 10\,f'$	„	„	
3	4160,263	24030,18	$4\,f_1^a - 10\,f'$	„	„	in II. Ordnung des großen Gitters eben aufgelöst.
2,5	4160,239	24030,31	$4\,f_1^b - 10\,f'$	„	„	
1	4159,809	24032,80	$4\,f_3^a - 10\,f'$	„	„	
1,5	4159,725	24033,28	$4\,f_3^b - 10\,f'$	„	„	
1	4159,450	24034,87	$4\,f_2^a - 10\,f'$	„	„	
0,5	4159,407	24035,12	$4\,f_2^b - 10\,f'$	„	„	
3	4160,253	24030,24	$4\,f_1 - 10\,f'$	„	„	die 2 stärksten Komp. als eine gemessen.
0	4039,397	24749,19	$4\,F^a - 11\,f'$	„	„	
0,5	4039,302	24749,77	$4\,F^b - 11\,f'$	„	„	
0,5	4031,633 *d*	24796,85	$4\,f_1 - 11\,f'$	„	„	nicht mehr aufgelöst.
0	4031,210	24799,46	$4\,f_2^a - 11\,f'$	„	„	
0,5	4031,135	24799,91	$4\,f_2^b - 11\,f'$	„	„	
0 *u*	4030,867	24801,56	$4\,f_3^a - 11\,f'$	„	„	
3	3996,381	25015,57	$4\,d_3 - 10\,f_3$	„	„	
0,5	3996,323	25015,94	$4\,d_3 - 10\,f_3$	„	„	
0,5	3996,182	25016,83	$4\,d_2 - 10\,f_3$	„	„	
4	3996,159	25016,97	$4\,d_2 - 10\,f_2$	„	„	
1	3996,075	25017,49	$4\,d_1 - 10\,f_2$	„	„	
5	3995,860	25018,83	$4\,d_1 - 10\,f_1$	„	„	
0,5	3946,406 *d*	25332,35	$4\,F - 12\,f'$	„	„	

Int.	λ Luft	ν	Kombination		
0,5	3939,066 d	25379,57	$4f_1 - 12f'$	großes Gitter	
0,5	3938,621 d	25382,42	$4f_2 - 12f'$	„ „	
10	3900,680	25629,32		„ „	Grünter 3900,68 (2) magnet. Zerlegung normal. Triplet.
1	3842,317	26018,60	$4d_3 - 11f_3$	„ „	
2	3842,213	26019,30	$4d_2 - 11f_2$	„ „	
3	3842,037	26020,49	$4d_1 - 11f_1$	„ „	
3	3738,003	26744,66	$4p_1 - 6s$	„ „	
2	3733,910	26773,98	$4p_2 - 6s$	„ „	
1	3731,950	26788,04	$4p_3 - 6s$	„ „	
0	3734,805	26767,57	$4d_3 - 12f_3$	„ „	
0,5	3734,715	26768,21	$4d_2 - 12f_2$	„ „	
1	3734,567	26769,27	$4d_1 - 12f_1$	„ „	
4	3703,217	26995,88		„ „	
0,5	3656,319	27342,15	$4d_1 - 13f_1$	„ „	
8	3655,000	27352,00	$4p_1 - 5d$	„ „	in III. u. IV. Ordn. getrennt, sonst 3655,000 gemessen.
4	3654,979	27352,16	$4p_1 - 5d'$	„ „	
4	3651,090	27381,30	$4p_2 - 5d$	„ „	
6	3651,064	27381,49	$4p_2 - 5d'$	„ „	
1	3649,221	27395,31	$4p_3 - 5d$	„ „	
1,5	3649,182	27395,61	$4p_3 - 5d'$	„ „	
1	3603,597	27742,16		„ „	
2	3597,50	27789,16	$4d_1 - 14f_1$	Quarzprisma	
7	3587,441	27867,09	$3d_3 - 4f_3$	großes Gitter	Grund-Triplet der d_p, f_f-Serien. In III. u. IV. Ordn. aufgelöst u. getrennt v. d. Heliumlinien: 3587,252 (2) und 3587,396 (0,5). Grünter 3586,82 (10 U). Im Luft-Funken soeben in ein Triplet auflösbar
2 u	3587,327	27867,97	$3d_2 - 4f_2$	„ „	
1	3587,176	27869,15	$3d_2 - 4f_2$	„ „	
		und	$3d_1 - 4f_2$	„ „	
8	3587,057	27870,06	$3d_2 - 4f_3$	„ „	
3,5	3586,908	27871,23	$3d_1 - 4f_2$	„ „	
0	3586,802	27872,04	$3d_3 - 4f_1$	„ „	
2	3586,692	27872,90	$3d_2 - 4f_1$	„ „	
9	3586,546	27874,04	$3d_1 - 4f_1$	„ „	
1	3552,00	28145,17	$4d_1 - 15f_1$	Quarzprisma	
0,5	3616,05	28432,86	$4d_1 - 16f_1$	„	
0	3463,63	28863,19	$4d_1 - 18f_1$	„	
3	3458,230	28908,25		großes Gitter	
3	3444,871	29020,36		„ „	
6	3443,651	29030,64		„ „	
0	3440,597	29056,41		„ „	
1	3439,352	29066,92		„ „	
6	3428,916	29155,39		„ „	
3	3351,456	29829,23		„ „	
1	3315,614	30151,67	$3d_3 - 5p_3$	„ „	
0	3314,988	30157,36	$3d_3 - 5p_2$	„ „	
2	3314,889	30158,26	$3d_2 - 5p_2$	„ „	
0,5	3313,467	30171,20	$3d_2 - 5p_1$	„ „	
3	3313,351	30172,26	$3d_1 - 5p_1$	„ „	
4	3275,776	30518,35		„ „	
5	3135,875	31881,05		„ „	
3	3088,523	32368,56		„ „	

Int.	λ Luft	ν	Kombination	
6	3074,665	32514,08		großes Gitter
10	3057,155	32700,66		„ „ Grünter 3057,150 (4*r*)
8	3050,073	32776,58		„ „ Grünter 3050,079 (3*r*) möglicherweise zu Al I gehörig.
6	3041,278	32871,37		„ „
1,5	3026,762	33029,01	$4p_1 - 7s$	„ „
1	3024,074	33058,37	$4p_2 - 7s$	„ „
0,5	3022,786	33072,44	$4p_3 - 7s$	„ „
3	3001,82	33303,4		Quarzprisma
2	2998,174	33344,23	$4p_1 - 6d$	großes Gitter
1,5	2995,524	33373,42	$4p_2 - 6d$	„ „
1	2994,280	33387,29	$4p_3 - 6d$	„ „
3	2924,52	34183,7		Quarzprisma
0,5	2903,74	34428 3	$4s - 5p_3$	„
1	2903,19	34434,8	$4s - 5p_2$	„
2	2902,08	34448,0	$4s - 5p_1$	„
4	2884,20	34661,3		„
9	2868,52	34851,0		„
2	2837,95	35226,4		„
1	2820,632	35442,63		großes Gitter Prismenapp. Int. 5.
20	2816,179	35498,67		In III. Ordn. eben aufgelöst, magnet. Zerleg. normales Triplet. Grünter 2816,33 (10 *u*)
5	2816,123	35499,37		„ „
4	2805,65	35634,4		Quarzprisma
1	2801,173	35688,83		großes Gitter Prismenapp. Int. 6.
1	2769,69	36094,4		Quarzprisma
2	2762,460	36188,95		großes Gitter Prismenapp. Int. 8.
1	2760,852	36210,02		„ „ Prismenapp. Int. 7.
4 *u*	2748,86	36368,0		Quarzprisma
2	2723,091	36712,12	$4p_1 - 8s$	großes Gitter Prismenapp. Int. 7.
1	2720,918	36741,43	$4p_2 - 8s$	„ „ „ 4.
0,5	2719,862	36755,70	$4p_3 - 8s$	„ „ „ 2.
2	2718,96	36768,0		Quarzprisma
1,5	2709,582	36895,14	$4p_1 - 7d$	großes Gitter Prismenapp. Int. 6.
0,5	2707,444	36924,27	$4p_2 - 7d$	„ „ „ „ 3.
0	2706,41	36938,4	$4p_3 - 7d$	„ „ „ „ 1.
2	2688,728	37181,27		„ „ „ „ 7.
3	2683,280	37256,73		„ „ „ „ 8.
10	2669,166	37453,75		„ „ Grünter 2669,159 (1)
4	2650,10	37723,2		Quarzprisma.
3	2640,33	37862,7		„
3	2638,695	37886,25	$3d_3 - 5f_3$	großes Gitter in III. Ordn. aufgelöst. Charakter. starkes Triplet. Grünter 2638,16 (0 *U*) im Prismensp. Triplet. Int. 10, 8, 6. Im Vakuumfunken starkes Triplet.
0,5	2638,625	37887,26	$3d_2 - 5f_3$	„ „
0	2638,547	37888,37	$3d_1 - 5f_3$	„ „
4	2638,263	37892,45	$3d_2 - 5f_2$	„ „
0,5	2638,182	37893,62	$3d_1 - 5f_1$	„ „
0	2637,771	37899,52	$3d_2 - 5f_1$	„ „
5	2637,696	37900,57	$3d_1 - 5f_1$	„ „
6	2636,78	37913,83		Quarzprisma
2	2635,03	37939,01		„

Int.	λ Luft	ν	Kombination	
7	2631,553	37989,07		großes Gitter Prismenapp. Int. 20.
7	2627,68	38045,09		Quarzprisma
6	2597,18	38491,89		„
6	2586,95	38644,06		„
3	2559,614	39056,70	$4\,p_1 - 9\,s$	großes Gitter Int. Prismenap. 7,
5	2557,71	39085,71	$4\,p_2 - 9\,s$	Quarzprisma
3	2556,78	39099,92	$4\,p_3 - 9\,s$	„
4	2556,01	39111,70		„
5	2552,12	39171,15	$4\,p_1 - 8\,d$	„
3	2550,23	39200,45	$4\,p_2 - 8\,d$	„
1,5	2549,30	39214,66	$4\,p_3 - 8\,d$	„
6	2545,60	39271,6		„
2	2544,79	39284,2		„
1	2540,71	39347,3		„
0,5	2533,41	39460,65	$3\,d_3 - 6\,p_3$	„
1	2533,16	39464,55	$3\,d_2 - 6\,p_2$	„
2	2532,655	39472,49	$3\,d_1 - 6\,p_1$	„
3	2532,10	39481,06		„
1	2527,47	39553,36		„
1	2526,477	39568,93		großes Gitter Prismenapp. Int 7.
2	2520,64	39660,51		Quarzprisma
1	2513,15	39778,67		„
2	2497,85	40022,41		„
0	2490,625	40138,39		großes Gitter Prismenapp. Int. 2.
0,5	2488,138	40178,60		„ „ „ „ 3.
0,5	2485,39	40223,00		Quarzprisma
1	2485,16	40226,23		„
1	2483,273	40257,37		großes Gitter Prismenapp. Int. 4.
4	2476,30	40370,61		Quarzprisma
4	2475,260	40387,72		großes Gitter Prismenapp. Int. 10, Grünter 2475,01 (0 *U*).
1	2472,95	40425,27		Quarzprisma
4	2459,82	40671,17	$4\,p_1 - 10\,s$	„ Grünter 2459,8 (0 *U*). wohl andere Linie?
2	2458,05	40670,42	$4\,p_2 - 10\,s$	„
1	2457,20	40684,48	$4\,p_3 - 10\,s$	„
2	2455,22	40717,33	$4\,p_1 - 9\,d$	„
1	2453,47	40746,65	$4\,p_2 - 9\,d$	„
0,5	2452,59	40760,92	$4\,p_3 - 9\,d$	„
3	2427,70	41178,85		„
4	2393,835	41761,29	$4\,p_1 - 11\,s$	„
2	2392,15	41790,65	$4\,p_2 - 11\,s$	„
1	2391,35	41804,62	$4\,p_3 - 11\,s$	„
2	2390,755	41815,10	$4\,p_1 - 10\,d$	„
1	2389,083	41844,37	$4\,p_2 - 10\,d$	„
0,5	2388,25	41858,87	$4\,p_3 - 10\,d$	„
3	2370,23	42177,2		„ Grünter 2370,226(1)
4	2369,30	42193,6		„ Grünter 2369,304(2)
3	2368,11	42214,9		„ Grünter 2368,111(1)
3	2367,61	42223,8		„ Grünter 2367,614(1)
4	2350,20	42536,6		„
2,5	234,754	42584,79	$4\,p_1 - 12\,s$	„
1,5	2345,92	42614,21	$4\,p_2 - 12\,s$	„

Int.	λ_{Luft}	ν	Kombination		
0	2345,17	42627,74	$4p_3 - 12s$	Quarzprisma	
0,5	2345,47	42622,30	$4p_1 - 11d$	„	
2	2326,498	42969,94	$3d_3 - 6f_3$	großes Gitter	charakter. starkes Triplet i. Prismensp. Int. 9, 8, 7 in III. Ordn. gemessen In Luftfunken sehr unscharf, im Vakuumfunk. schärfer.
0	2326,440	42971,00	$3d_2 - 6f_3$	„ „	
0	2326,374	42972,24	$3d_1 - 6f_3$	„ „	
3	2325,497	42988,45	$3d_2 - 6f_2$	„ „	
0,5	2325,427	42989,75	$3d_1 - 6f_2$	„ „	
0	2324,274	43011,05	$3d_2 - 6f_1$	„ „	
4	2324,200	43012,42	$3d_1 - 6f_1$	„ „	
6	2321,56	43061,32		Quarzprisma	Grünter 2321,562(2)
0,5	2319,05	43107,90		„	„ 2319,046(2)
3	2317,48	43137,11		„	„ 2317,476(1)
0,5	2314,98	43183,68		„	„ 2314,980(1 u)
1	2313,77	43206,25	$4p_1 - 13s$	„	
0,5	2312,225	43234,64	$4p_2 - 13s$	„	
1 u	2313,53	43210,73		„	Grünter 2313,531(1)
0,5	2312,47	43230,53		„	„ 2312,466(1)
0,5	2285,69	43737,07	$4s - 6p_3$	„	
2	2285,52	43740,33	$4s - 6p_2$	„	
3	2285,17	43747,02	$4s - 6p_1$	„	
0,5	2244,16	44546,2	$3d_1 - 7p_1$	„	
4	2243,06	44568,3		„	
0,5	2195,502	45533,59	$3d_3 - 7d_3$	großes Gitter	charakter. Triplet. Die d_3-Feinstruktur nicht mehr lichtstark genug, im Prismensp. Int. 8, 7, 6
1	2194,251	45559,54	$3d_2 - 7d_2$	„ „	
1,5	2192,607	45593,71	$3d_1 - 7d_1$	„ „	
5	2099,68	47611,32		Quarzprisma	
1	2098,7 ?	47632,8	$3d_1 - 8p_1$?	„	
5	2095,2	47713,0	$3d_3 - 8f_3$	2 Prismenapparat	i. groß. Hilger-Quarzapp. unscharf abgebildet, im 2 Cornu-Prismenappar. scharf, aber gering dispergiert
5,5	2094,8	47721,5	$3d_2 - 8f_3$		
6	2094,3	47733,7	$3d_1 - 8f_1$	„	
5	2087,0	47900,7		„	2 Cornu-Prismenapp.
1	2081,5	48026,2		„	
3	2073,8	48204,4		„	
1	2016,09	49585,3	$3d_1 - 9f_1$	„	
2	1989,85	50240,4		„	
0	1962,0	50952,3	$3d_1 - 10f_1$	„	

Folgende Linien sind von mir unter Zugrundelegung der Wellenlängenmessungen von C. Runge[1]) und Th. Lyman[2]) auf Platten von K. Wolff[3]) gemessen. Sie dürften dem Spektrum von Al II angehören.

---

1) C. Runge, Wied. Ann. 55. S. 44. 1895.
2) Th. Lyman, Astrophys. Journ. 35. S. 351. 1912.
3) K. Wolff, Ann. d. Phys. 42. S. 825. 1913.

	λ Vac.	ν		
20	1990,50	50238,6		
2	1930,93	51788,5		
0,5	1928,68	51848,8		
10	1862,48	53691,9	$3p_1 - 4s$	Grundtriplet $p_i s$ von Al II. Das Grunddublet von Al III 1854,67 (20) u. 1862,90 (15) fällt zwischen die Linien des Triplets. Die 5 Linien wurden auf Platten von Wolff getrennt gemessen unter Auflösung der starken Linie 1862 in 2 Komponenten.
7	1858,13	53817,4	$3p_2 - 4s$	
3	1856,00	53879,2	$3p_3 - 4s$	
0,5	1768,95	56530,9		Gruppe der 3 norm. magn. Aufspaltung
10	1767,60	56573,9		
3	1766,31	56615,2		
8	1765,72	56634,1		
10	1763,95	56691,0		
8	1763,79	56696,0		
1	1762,79	56728,3		
7	1761,94	56755,6		
7	1760,09	56815,3		
20	1724,95	57972,7	$3p_1 - 3d_{1,2,3}$	auf 1 Platte doppelt 1725,01 (20) 1724,64 (8), gemessen gegen 1742,70 und 1718,30 (Lyman) λ wohl etwas zu niedrig, wie auch Lymans Wellenlänge 1670,6 nach Wolff 0,38 Å.-E. höher ist.
15	1721,16	58100,4	$3p_2 - 3d_{2,3}$	
10	1719,29	58163,5	$3p_3 - 3d_3$	
1	1718,30	58197,1		
20	1670,98	59845,1		λ nach K. Wolff

Es gelang, das System der Serien von Triplets zu beweisen, während das zugehörige System von Serien einfacher Linien nicht bewiesen werden konnte. Das System der Triplets ist durch folgende Termfolgen dargestellt (vgl. S. 545).

m ist die übliche Ordnungszahl in der Termfolge. n ist Bohrs Hauptquantenzahl, und in $n_{k,i}$ ist k die azimutale, i die „innere" (Sommerfeld) Quantenzahl. Hier wie in Teil I ist m gleich n gesetzt. Die Werte von n sind nach Bohrs neuen Überlegungen gewählt.

Die d_i-Terme sind anomal. $m\,d_3$ ist kleiner als $m\,d_1$, der höchste Termwert gehört zur höchsten inneren Quantenzahl i, wie die Struktur der zusammengesetzten Triplets $p_i\,d_j$ und $d_i\,f_j$ beweist. Bei allen bisher bekannten Triplets ist es umgekehrt.

Die Aufspaltungen $\Delta\, m\, f_i$ nehmen von $m = 4$ bis $m = 7$ bedeutend zu, erreichen Werte, welche für eine f-Folge ungewöhnlich groß sind, und nehmen von $m = 7$ an wieder ab. Eine ähnliche Zu- und Wiederabnahme zeigt die Aufspaltung $\Delta\,(m\,d_i)$ der d_i-Differenzen im Bogenspektrum Al I des Aluminiums. Der Verlauf auch dieser Serie ist ein anomaler.

Termwerte Al II Tripletsystem.

m bzw. n =	3	4	5	6	7	8	9
ms bzw. n_1		60589,20	31770,58	19648,03	13363,66	9680,56	7336,11
mp_1 od. $n_{2,2}$	114281,1	46392,69	26141,87	16841,48	11767,42	8680,8?	
$\Delta_{2,1}$	125,5	29,18	12,86	6,77			
mp_2 od. $n_{2,1}$	114406,6	46421,99	26154,23	16848,25			
$\Delta_{2,2}$	61,8	14,17	5,70	3,10			
mp_3 od. $n_{2,0}$	114468,4	46436,09	26159,93	16851,35			
md_1 od. $n_{3,3}$	56313,63	30380,07	19040,71	13048,46	9497,55	7221,54	5675,36
$\Delta_{1,2}$	1,15	0,53	u. 19040,51				
md_2 od. $n_{3,2}$	56312,48	30379,54					
$\Delta_{2,2}$	0,88	0,31					
md_3 od. $n_{3,1}$	56311,60	30379,23					
mf_1 od. $n_{4,4}$		28439,59 [1]	18413,06	13301,21	10719,91	8579,82	6728,28
$\Delta_{2,1}$		2,83	6,97	22,82	33,08	10,75	3,28
mf_2 od. $n_{4,3}$		28442,42 [2]	18420,03	13324,03	10752,94	8590,57	6731,52
$\Delta_{3,2}$		2,09	5,82	17,63	25,07	7,08	2,42
mf_3 od. $n_{4,2}$		28444,51 [3]	18425,85	13341,66	10778,01	8597,65	6733,94
mF od. $n_{4,3}$?		28392,30 [4]					
mf' od. n_5			(17677,8)	12271,69	9011,18	6895,67	5445,90

m bzw. n =	10	11	12	13	14	15	16	17	18
ms bzw. n_1	5751,55	4631,40	3807,86	3188,4					
mp_1 od. $n_{2,2}$									
$\Delta_{2,1}$									
mp_2 od. $n_{2,1}$									
$\Delta_{2,2}$									
mp_3 od. $n_{2,0}$									
md_1 od. $n_{3,3}$	4577,59	3770,89							
$\Delta_{1,2}$									
md_2 od. $n_{3,2}$									
$\Delta_{2,2}$									
md_3 od. $n_{3,1}$									
mf_1 od. $n_{4,4}$	5861,24	4359,58	3610,80	3037,92	2590,91	2234,90	1947,21		1516,88
$\Delta_{2,1}$	1,33	0,66	0,53						
mf_2 od. $n_{4,3}$	5862,57	4360,24	3611,33						
$\Delta_{3,2}$	1,09	0,39	0,33						
mf_3 od. $n_{4,2}$	5863,66	4360,63	3611,66						
mF od. $n_{4,3}$?									
mf' od. n_5	4409,38	3642,76	3060,04	(2606,67)					

1) als Grenzterme der Serien $4f_1 - mf'$ doppelt und $4F - mf'$:
$4f_1^a = 28439{,}565$, $\Delta 4f_1 = 0{,}100$, $4f_1^b = 28439{,}665$

2) $4f_2^a = 28442{,}141$, $\Delta 4f_2 = 0{,}490$, $4f_2^b = 28442{,}631$

3) $4f_3^a = 28444{,}237$, $\Delta 4f_3 = 0{,}254$, $4f_3^b = 28444{,}491$

4) $4F^a = 28392{,}033$, $\Delta 4F = 0{,}489$, $4F^b = 28392{,}522$

Die Serie $4 f_i - m f'$ ließ sich durch die Formel von Ritz genau darstellen. Man bestimmte aus ihr die Werte $4 f_i$ und diejenigen $m f'$ (Werte der Tabelle).

$$m f' = \frac{4 N_{Al}}{[m + f' + \varphi'(m f')]^2} \quad N_{Al} = 109784{,}98, \quad f' = -0{,}024543,$$
$$\varphi' = 4{,}253 \times 10^{-7}$$

ergibt:

$m =$	5	6	7	8	9
$m f'$ ber.	17677,77	12271,69	9011,20	6895,64	5445,88
$\Delta m f'$ beob.–ber.	—	0,00	− 0,02	+ 0,03	+ 0,02

$m =$	10	11	12	13
$m f'$ ber.	4409,36	3642,82	3060,04	2606,67
$\Delta m f'$ beob.–ber.	+ 0,02	− 0,06	0,00	—

Ähnlich verfuhr man mit den anderen Serien des Spektrums.

Die Serie $4 p_i - m s$ ergab die Grenze $4 p_1 = 46391{,}0 \pm 2$ an Stelle des Wertes 46392,69 der Tabelle und Anschluß an die Beobachtungen mit

$$m s = 4 N_{Al}/(m + s + \sigma (m s) + \sigma' (m s)^2)^2$$
$$s = -1{,}25860319,$$
$$\sigma = -7{,}095000 \times 10^{-7},$$
$$\sigma' = -1{,}85433 \times 10^{-12}.$$

$m =$	4	5	6	7	8	9
$\Delta (m s)$ beob.–ber.	0	− 1,51	0,00	+ 0,45	+ 0,28	+ 0,04

$m =$	10	11	12	13
$\Delta (m s)$ beob.–ber.	0,00	+ 0,82	− 0,30	+ 0,28

Die Serie $m p_i - m d_j$ folgt der Formel von Ritz mit Sommerfeldscher Erweiterung nicht mehr genügend. Auf Grund dieser Formel ergab sich als Grenze 46385,5 statt 46392,69 (Tabelle)

$$m d_1 = 4 N_{Al}/(m + d_1 + \delta_1 (m d_1) + \delta_1' (m d_1)^2)^2$$
$$d_1 = -0{,}2019874,$$
$$\delta_1 = 3{,}86844 \times 10^{-7},$$
$$\delta_1' = -8{,}75250 \times 10^{-12}.$$

$m =$	3	4	5	6	7
$\Delta (m d_1)$ beob.–ber.	− 1,67	+ 1,50	− 0,33	+ 0,19	+ 0,22

$m =$	8	9	10	11
$\Delta (m d_1)$ beob.–ber.	+ 0,05	− 0,05	− 0,14	− 0,46

Die Termfolge $m\,p_1$ ist durch die erweiterte Formel von Ritz nicht mehr darstellbar.

$$m\,p_1 = 4\,N_{Al}/(m + p_1 + \pi_1\,(m\,p_1) + \pi_1'\,(m\,p_1)^2)^2$$

$$p = -\,0{,}879328,$$
$$\pi_1 = -\,7{,}130172 \times 10^{-7},$$
$$\pi_1' = -\,5{,}68557 \times 10^{-12}.$$

$m =$	3	4	5	6	7	8
$\Delta\,(m\,p_1)$ beob. – ber.	+ 596,7	– 17,54	+ 5,92	+ 12,24	+ 15,54	+ 7,8

Wäre es eine Termfolge eines Bogenspektrums (N statt $4\,N$), so wären die Termwerte viermal kleiner, ebenso die Abweichungen, welche man selbst dann nicht mehr gelten lassen könnte. Die Hauptserien und die Folge $m\,p_i$ sind trotzdem gesichert.

Die Termfolge $m\,f_1$ verstößt mit ihren vier ersten Gliedern $m = 4, 5, 6, 7$ gegen jede bekannte Serienformel.[1]) Von $m = 8$ an folgt sie der Formel

$$m\,f_1 = 4\,N_{Al}/(m + f_1 + \varphi_1\,(m\,f_1) + \varphi_1'\,(m\,f_1)^5)^2\,.$$

Mittels dieser Formel wurde die Grenze der Serie $4\,d_1 - m\,f_1$ aus den Linien $m = 8$ bis $m = 18$ zu 30379,16 bestimmt (Tabelle 30380,07)

$$f_1\,^2) = -\,1{,}00069664,\ \varphi_1 = 7{,}63068 \times 10^{-6},\ \varphi_1' = 1{,}90546 \times 10^{-21}.$$

$m =$	7	8	9	10	11	12
$\Delta\,(m\,f_1)$ beob. – ber.	– 164,47	+ 0,61	– 1.29	– 0,76	+ 0,24	+ 0,47

$m =$	13	14	15	16	18
$\Delta\,(m\,f_1)$ beob. – ber.	+ 0,40	+ 0,86	– 0,29	– 0,16	– 0,94

Da die Serie $4\,f_i - m\,f_j'$ trotz vervierfachter Termwerte vorzüglich durch die Formel von Ritz dargestellt ist, nahm man den dadurch ermittelten Wert $4\,f_i$ der Grenze und die Werte $m\,f_j'$ der Terme als endgültige an und berechnete die Werte der übrigen Terme auf Grund der beobachteten Wellenlängen der erkannten Kombinationen nach dem Kombinations-

1) Dem anomalen Verlauf der Serie geht parallel eine anomal große und anomal variable Tripletaufspaltung $\Delta\,(m\,f_i)$. Diese ist für $m = 6$ und $m = 7$ von der Größenordnung der Aufspaltung $\Delta\,(4\,p_i)$ des zweiten Hauptseriengliedes und nimmt nach kleineren und größeren m ab. Die Serie wurde lange als eine zweite Art Hauptserie betrachtet, bis die Feinstruktur ihrer Glieder und ihre azimutale Quantenzahl gesichert waren.

2) Der Term m nähert sich mit wachsendem m also dem Term $m - 1$, der Wasserstoff-Folge $4\,N/(m-1)^2$, während $4\,f_1$ nur um 3,7 Proz. $4\,N/4^2$ übertrifft. Der Vergleich der Termwerte höheren Wertes m mit der Wasserstoff-Folge kann also auch bei diesen Serien über die richtigen Quantenwerte täuschen.

prinzipe. Diese Werte halte ich für sicherer als die Werte, welche die Grenzbestimmungen der übrigen Serien ergaben, und welche innerhalb der Fehler dieser letzteren Rechnungen mit ihnen übereinstimmen.

Es folgen nun die Serien, welche gefunden worden sind, und aus welchen die Resultate der Tabelle der Termwerte abgeleitet sind.

II. Nebenserie:

$3\,p_i - m\,s$, $3\,p_1 = 114281{,}1$, $3\,p_2 = 114406{,}6$, $3\,p_3 = 114468{,}4$.

		$m = 3$	4
p_1	$\lambda_{\text{Vac.}}$	1862,48 beob.	1211,97 ber.
	ν	53691,9	82510,5 . . .
	$m\,s$	60589,2	31770,6
p_2	$\lambda_{\text{Vac.}}$	1858,13 beob.	1210,13 ber.
	ν	53817,4	82636,0 . . .
	$m\,s$	60589,2	31770,6
	$\lambda_{\text{Vac.}}$	1856,00 beob.	1209,22 ber.
	ν	53879,2	82697,8 . . .
	$m\,s$	60589,2	31770,6

II. Nebenserie:

$4\,p_i - m\,s$, $4\,p_1 = 46392{,}69$, $4\,p_2 = 46421{,}99$, $4\,p_3 = 46436{,}09$.

	$m =$	4[1])	5	6	7	8
p_1	λ_L	7042,056	6837,094	3738,003	3026,762	2723,091
	ν	14196,48	14622,06	26744,66	33029,01	36712,12
	$m\,s$	60589,17	31770,63	19468,03	13363,68	9680,57
p_2	λ_L	7056,560	6823,380	3733,910	3024,074	2720,918
	ν	14167,30	14651,45	26773,98	33058,37	36741,43
	$m\,s$	60589,29	31770,54	19648,01	13363,62	9680,56
p_3	λ_L	7063,624	6816,827	3731,950	3022,786	2719,982
	ν	14153,13	14665,53	26788,04	33072,44	36755,70
	$m\,s$	60589,22	31770,56	19648,05	13363,65	9680,39
Tab.	$m\,s$	60589,20	31770,58	19648,03	13363,66	9680,56

	$m =$	9	10	11	12	13
p_1	λ_L	2559,614	2459,82	2393,835	2347,54	2313,77
	ν	39056,70	40641,17	41761,29	42584,79	43206,25
	$m\,s$	7335,99	5751,52	4631,40	3807,90	3188,44
p_2	λ_L	2557,71	2458,05	2392,15	2345,92	2312,225
	ν	39085,71	40670,42	41790,65	42614,21	43234,64
	$m\,s$	7336,28	5751,57	4631,34	3807,78	3187,35
p_3	λ_L	2556,78	2457,20	2391,35	2345,17	
	ν	39099,92	40684,48	41804,62	42627,74	
	$m\,s$	7336,17	5751,61	4631,47	3808,35	
Tab.	$m\,s$	7336,11	5751,55	4631,40	3807,86	3188,4

1) Nach Bohr Glied $4\,s - 4\,p_i$ der Hauptserie $4\,s - m\,p_i$ (umgekehrte Lagerung!).

I. Nebenserie: $4p_i - m d_i$, $4p_1 = 46392{,}69$, $4p_2 = 46421{,}99$, $4p_3 = 46436{,}09$.

$m =$	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	$\lambda_{Vac.}$ 10081,75[1]	λ_L 6243,019[2]							
	ν 9918,91	16013,46	λ_L 3655 000[3]	2998,147	2709,582	2552,12	2455,22	2390,755	2345,47
	$m d_3$ 56311,60	30379,23	ν 27352,00	33344,23	36895,14	39171,15	40717,33	41815,10	42622,30
	$\lambda_{Vac.}$ 10080,86[1]	λ_L 6243,139[2]	$m d$ 19040,69	13048,46	9497,55	7221,54	5675,36	4577,59	3770,39
p_1	ν 9919,79	16013,15	p_1 λ_L 3654,979[3]						
	$m d_2$ 56312,48	30379,54	ν 27352 16						
	$\lambda_{Vac.}$ 10079,69[1]	λ_L 6243,347[2]	$m d'$ 19040,53						
	ν 9920,94	16012,62							
	$m d_1$ 56313,63	30380,07	λ_L 3651 090[3]	2995,524	2707,444	2550,23	2453,47	2389,083	
	$\lambda_{Vac.}$ 10111,62[1]	λ_L 6231,617[2]	ν 27381,30	33373,43	36924,27	39200,45	40746,65	41844,37	
	ν 9889,61	16042,76	$m d$ 19040,69	13048,56	9497,72	7221,54	5675,34	4577,62	
p_2	$m d_3$ 56311,60	30379,23	p_2 λ_L 3651,064[3]						
	$\lambda_{Vac.}$ 10110,72[1]	λ_L 6231,746[2]	ν 27381,49						
	ν 9890,49	16042,45	$m d'$ 19040,50						
	$m d_2$ 56312,48	30379,54		2994,280	2706,41	2549,30	2452,59	2388,25	
	$\lambda_{Vac.}$ 10126,06[1]	λ_L 6226,144[2]	λ_L 3649,221[3]	33387,29	36938,39	39214,66	40760,92	41858,87	
	ν 9875,51	16056,86	ν 27395,31	13048,80	9497,70	7221,43	5675,17	4577,22	
p_3	$m d_3$ 56311,60	30379,23	$m d$ 19040,78						
			p_3 λ_L 3649,182[3]	13048,46	9497,55	7221,54	5675,36	4577,59	3770,39 (d_1)
$m d_3$	56311,60	30379,23	ν 27395,61						
$m d_2$	56312,48	30379,54	$m d'$ 19040,48						
$m d_1$	56313,63	30380,07							
			$m d$ 19040,71						
			$m d'$ 19040,51						

1) λ berechnet, nicht beobachtet.

2) Berechnet; beobachtet sind: 6243,347 ($p_1 d$), 6231,759 ($p_2 d$) 6226,193 ($p_3 d$); die $\Delta(4 d_i)$ den Gruppen $4 d_i - 8 f_j$ und $4 d_i - 9 f_j$ entnommen.

3) Statt der Struktur $m = 3$ und $m = 4$ liegen hier die Triplets $4 p_i - m d$ und $4 p_i - m d'$ übereinander.

I. Nebenserie: $3p_i - md_j$ $3p_1 = 114281{,}1$, $3p_2 = 114406{,}6$, $3p_3 = 114468{,}4$.

		3	4	
	$\lambda_{Vac.}$	1725,045	1191,868	
	ν	57969,5	83901,87	. . .
	$m\,d_3$	56311,60	30379,23	
	$\lambda_{Vac.}$	1725,072	1191,874	
p_1	ν	57968,6	83901,56	. . .
	$m\,d_2$	56312,48	30379,54	
	$\lambda_{Vac.}$	1724,807	1191,881	
	ν	57977,57	83901,03	. . .
	$m\,d_1$	56313,63	30380,07	
	$\lambda_{Vac.}$	1721,319	1190,088	
	ν	58095,0	84027,37	. . .
	$m\,d_3$	56311,60	30379,23	
p_2				
	$\lambda_{Vac.}$	1721,345	1190,093	
	ν	58094,1	84027,06	. . .
	$m\,d_2$	56312,48	30379,54	
	$\lambda_{Vac.}$	1719,489	1189,214	
p_3	ν	58156,8	84089,17	. . .
	$m\,d_3$	56311,60	30379,23	
		berechnete λ	berechnete λ	

beob. λ vgl. Hauptserien.

Hauptserien: $4s - mp_i$, $4s = 60589{,}23$, $5s = 31770{,}58$, $5s - 6p_i$.

	$m = 3$		4	5	6	6
$\lambda_{Vac.}$	1862,48	λ_L	7042,056	2902,08	2285,17	6696,390
ν	53691,9		14196,48	34448,0	43747,0	14929,29
$m\,p_1$	114281,1		46392,75	26141,2	16842,2	16841,29
$\lambda_{Vac.}$	1858,13	λ_L	7056,560	2903,19	2285,52	6699,455
ν	53817,4		14167,30	34434,8	43740,3	14922,47
$m\,p_2$	114406,6		46421,93	26154,4	16848,9	16848,11
	1856,00	λ_L	7063,624	2903,74	2285,69	
	53879,2		14153,13	34428,3	43737,1	
$m\,p_3$	114468,4		16436,10	26160,9	16852,1	

Hauptserie: $3\,d_i - m\,p_j$, $3\,d_1 = 56313{,}63$, $3\,d_2 = 56312{,}48$, $3\,d_3 = 56311{,}60$.

		3	4	5	6	7	8
d_1	$\lambda_{Vac.}$	1724,807	10079,69	λ_L 3313,351	2532,655	2244,16	2098,7 ?
	ν	57977,57	9920,94	30172,26	39472,49	44546,21	47632,8
	$m\,p_1$	114281,1	46392,69	26141,37	16841,14	11767,42	8680,8 ?
d_2	$\lambda_{Vac.}$	1721,345	10110,72	λ_L 3314,889	2533,16		
	ν	58094,1	9890,49	30158,26	39464,55		
	$m\,p_2$	114406,6	46421,99	25154,22	16847,93		
	$\lambda_{Vac.}$	1725,072	10080,86	λ_L 3313,467			
	ν	57968,6	9919,79	30171,20			
	$m\,p_1$	114281,1	46392,69	26141,28			
	$\lambda_{Vac.}$	1719,489	10126,06	λ_L 3315,614	2533,41		
	ν	58156,8	9875,51	30151,67	39460,65		
	$m\,p_2$	114468,4	46436,09	26159,93	16850,95		
d_3	$\lambda_{Vac.}$	1721,319	10111,62	λ_L 3314,988			
	ν	58095,0	9889,61	30157,36			
	$m\,p_2$	114406,6	46421,99	26154,24			
	$\lambda_{Vac.}$	1725,045	10081,75	λ_L 3313,574 ber.			
	ν	57969,5	9918,91	30170,23			
	$m\,p_1$	114281,1	46436,09	26141,37			
		berechnete λ	ber.				

$4\,d_i - 7\,p_j$ $\quad 4\,d_1 = 30380{,}07$ $\quad 4\,d_2 = 30379{,}54$

d_1	λ_L	5371,86
	ν	18610,37
	$7\,p_1$	11769,70
d_2	λ_L	5372,29 ?
	ν	18608,85
	$7\,p_2$	11770,69 ?

beob: 1724,95 $(p_1\,d_1)$
1721,16 $(p_2\,d_2)$
1719,29 $(p_3\,d_3)$

Diese auf Lymans Normalen bezogene Werte von λ können zu klein sein. Denn nach Wolff (und Handke) ist Lymans Aluminiumlinie 1670,6 um 0,38 Å.-E. zu klein.

Diese Hauptserie zur I. Nebenserie läuft derjenigen zur II. Nebenserie parallel und ist die stärkere. Danach sind in den Bogenspektren von Mg, Ca, Sr, Ba ebenfalls stärkere Triplethauptserien mit den Grenzen $3\,d_i$ zu erwarten, wie solche im System der Einfachlinien von Saunders schon gefunden sind (bei Ca, Sr, Ba).

(Bergmann-) Serie: $3d_i - mf_j$, $3d_1 = 56313{,}63$, $3d_2 = 56312{,}48$, $3d_3 = 56311{,}60$.

	$m =$	4	5	6	7	8	9	10
	λ_L	3587,176 (1)	2638,547 (0)	2326,374 (0)				
	ν	27869,15	37888,37	42972,24				
	mf_3	28444,48	18425,26	13341,39				
	λ_L	3586,908 (3,5)	2638,182 (0,5)	2325,427 (0,5)				
d_1	ν	27871,23	37893,62	42989,75				
	mf_2	28442,40	18420,01	13323,88				
	λ_L	3586,546 (9)	2637,696 (5)	2324,200 (4)	2192,607	2094,30	2016,09	1962,0
	ν	27874,04	37900,57	43012,42	45593,71	47733,72	49585,27	50952,3
	mf_1	28439,59	18413,06	13301,21	10719,92	8579,91	6728,36	5361,3
	λ_L	35587,327 (2)	2638,625 (0,5)	2326,440 (0)				
	ν	27867,97	37887,26	42971,00				
	mf_3	28444,51	18425,22	13341,48				
	λ_L	3587,057 (8)	2638,263 (4)	2325,497 (3)	2194,251	2094,84		
d_2	ν	27870,06	37892,45	42988,45	45559,54	47721,50		
	mf_2	28442,42	18420,03	13324,03	10752,94	8590,98		
	λ_L	3586,692 (2)*	2637,771 (0)*	2324,274 (0)*				
	ν	27872,90	37899,52	43011,05				
	mf_1	28439,58	18412,96	13301,43				
	λ_L	3587,441 (7)	2638,695 (3)	2326,498 (2)	2195,502	2095,21		
	ν	27867,09	37886,25	42969,94	45533,59	47712,96		
	mf_3	28444,51	18425,35	13341,66	10778,01	8598,64		
	λ_L	3587,176 (1)*						
d_3	ν	27869,15						
	mf_2	28442,45						
	λ_L	3586,802 (0)*						
	ν	27872,04						
	mf_1	28439,56						

* Theoretisch verbotene Komponenten, welche sonst nur in stärkeren Magnetfeldern erzwungen werden. F. Paschen und E. Back, Physica. Oktober 1921.

(Bergmann-) Serie: $4d_j - mf_j$. $4d_1 = 30380{,}07$, $4d_2 = 30379{,}54$, $4d_3 = 30379{,}23$.

		$m =$ 5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	λ_L					4227,861 (0)					
	ν					23646,00					
	mf_3					6734,07					
	λ_L				4588,082 (0,5)	4227,406 (1)	3996,075 (1)				
d_1	ν				21789,50	23648,52	25017,49				
	mf_2				8590,57	6731,55	5362,58				
	λ_L	8354,012[1])	5853,62	5084,8[2])	4585,820 (6)	4226,812 (6)	3995,860 (5)	3842,037	3734,567	3656,319	3597,50
	ν	11967,01	17078,70	19661,0	21800,25	23651,83	25018,83	26020,49	26769,27	27342,15	27789,16
	mf_1	18413,06	13301,37	10719,1	8579,82	6728,24	5361,24	4359,58	3610,80	3037,92	2590,91
	λ_L				4589,689 (1)	4227,923 (0,5)	3996,323 (0,5)				
	ν				21781,87	23645,62	25015,94				
	mf_3				8597,67	6733,92	5363,60				
	λ_L	8359,251[1])	5861,53	5093,3[2])	4588,194 (5)	4227,493 (4)	3996,159 (4)	3842,213	3734,715		
d_2	ν	11959,51	17055,65	19628,3	21788,97	23648,02	25016,97	26019,30	26768,21		
	mf_2	18420,03	13323,89	10751,2	8590,57	6731,52	5362,57	4360,24	3611,33		
	λ_L					4226,904 (0)*					
	ν					23651,34					
	mf_1*					6728,20					
	λ_L	8362,189[1])	5867,81	5100,8[2])	4589,750 (4)	4227,982 (2)	3996,381 (3)	3842,317	3734,805		
	ν	11953,88	17037,40	19599,2	21781,58	23645,29	25015,57	26018,60	26767,57		
	mf_3	18425,35	13341,83	10780,0	8597,65	6733,94	5363,66	4360,63	3611,66		
	λ_L					4227,524 (0,5)*	3996,182 (0,5)*				
d_3	ν					23647,85	25016,83				
	mf_2*					6731,38	5362,40				

		$m =$ 15	16	17[3])	18
	λ_L	3552,00	3516,05	—	3463,63
d_1	ν	28145,17	28432,86	—	28863,19
	mf_1	2234,90	1947,21	—	1516,88

* Theoretisch verbotene Komponenten, welche sonst nur in starken Magnetfeldern erzwungen werden.

1) λ berechn. 2) Sehr schwach, nur mit Vakuum-Abreißbogen im Glasprismenspektrographen. 3) 17 verdeckt durch He 3487,721.

Grenzen gemessen doppelt	Grenzen einfach		(Überbergmann-) Serie $4f_i - mf$ $m=5$	6	7
$4F^a = 28392{,}033$		λ_L	9330,56[1])	6201,492	5158,187
	$4F = 28392{,}30$	ν	10714,53	16120,69	19381,25
		mf	17677,77	12271,61	9011,06
$4F^b = 28392{,}522$					
$4f_1^a = 28439{,}565$		λ_L	9289,53[1])	6183,386	5145,654
	$4f_1 = 28439{,}615$	ν	10761,85	16167,90	19428,47
		mf	17677,77	12271,71	9011,145
$4f_1^b = 28439{,}665$					
$4f_2^a = 28442{,}141$		λ_L	9287,13[1])	6182,282	5144,996
	$4f_2 = 28442{,}41$	ν	10764,64	16170,78	19430,95
		mf	17677,77	12271,63	9011,191
$4f_2^b = 28442{,}631$					5144,875
					19431,41
					9011,221
$4f_3^a = 28444{,}237$		λ_L	9285,49[1])	6181,572	5144,413
	$4f_3 = 28444{,}30$	ν	10766,53	16172,64	19433,15
		mf	17677,77	12271,66	9011,15
$4f_3^b = 28444{,}491$					
		Tabelle mf	17677,77	12271,69	9011,18

1) λ berechnet aus Serienformel, daher absolute Werte unsicher.

	$5f_1 - 10f$	$5f_2 - 10f$
λ_L	7138,81 (0,5)	7134,66 (0,5)
ν beob.	14004,0	14012,2
ν ber.	14003,7	14010,7

	$5f_3 - 10f$	$5F - 10f$?
λ_L	7131,29 (0)	7140,38 (0,5)
ν beob.	14018,8	14001,00
ν ber.	14015,9	ergibt
		$5F = 18410{,}4$?

bzw. $4F - mf$.

8	9	10	11	12
4650,646 (1,5)	4356,807 (1,5)	4168,511 (0,5)	4039,397 (0)	
1496,38	22946,15	23982,63	24749,19	
3895,65	5445,88	4409,40	3642,84	3946,406 (0,5)
4650,544 (2)	4356,711 (2)	4168,424 (1)	4039,302 (0,5)	35332,35
1496,85	22946,65	23983,13	24749,77	3059,95
3895,67	5445,87	4409,39	3642,75	
4640,384 (3)	4347,802 (3,5)	4160,263 (3)		
1543,91	22993,66	24030,18		
3895,66*	5445,91*	4409,38*	4031,633 (0,5)	3939,066 (0,5)
4640,362 (4)	4347,785 (4)	4160,239 (2,5)	24796,85	25379,57
1544,01	22993,76	24030,31	3642,76	3060,04
3895,65	5445,91	4409,36		
4639,833 (1,5)	4347,316 (1,5)	4159,809 (1)	4031,210 (0)	
1546,47	22996,24	24032,80	24799,46	
3895,67	5445,90	4409,34	3642,68	3938,621 (0,5)
4639,725 (2)	4347,223 (2,0)	4159,725 (1,5)	4031,135 (0,5)	25382,46
1546,97	22996,73	24033,28	24799,91	3059,99
3895,66	5445,90	4409,35	3642,72	
4639,384 (1)	4346,918 (1)	4159,450 (1)	4030,867 (0)	
1548,55	22998,34	24034,87	24801,56	
3895,69	5445,90	4409,37	3642,68	
4639,326 (0,5)	4346,866	4159,407 (0,5)		
1548,83	22998,60	24035,12		
3895,66	5445,89	4409,37		
3895,67	5445,90	4409,38	3642,76	3060,04

als eine gemessen:

4640,373	4347,794	4160,253
1543,96	22993,71	24030,24
3895,66	5445,90	4409,38

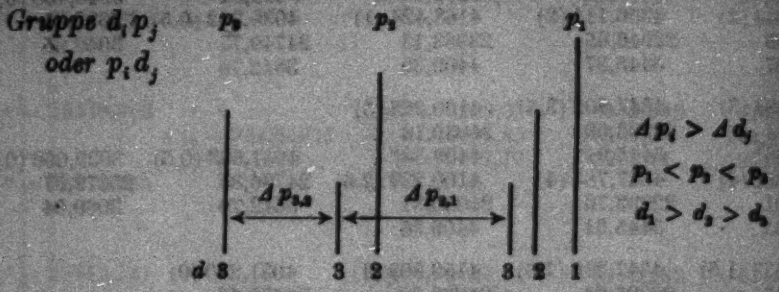
Die Gruppe der $^3/_2$ normalen magnet. Aufspaltung.

p_1	p_2	p_3	
	(8) 1765,72		
	56634,1		p_3'
	61,9		
(10) 1767,60	(8) 1763,79	(7) 1761,94	
56573,9 122,1	56696,0 59,6	56755,6	p_2'
117,1	119,3		
(10) 1763,95	(7) 1760,09		
56691,0 124,3	56815,3		p_1'

Nach Lymans Angaben hat S. Popow[1]) diese Gruppe und das Triplet 1719—1725 erkannt und richtig gedeutet.

1) S. Popow, Ann. d. Phys. 45. S. 166. 1914.

Die Feinstruktur der zusammengesetzten Triplets $p_i d_j$ und $d_i f_j$ folgt dem von Rydberg gegebenen Schema. Doch sind die Konfigurationen wegen $d_1 > d_2 > d_3$ und wegen $\Delta (m f_i) > \Delta (m d_i)$ neue.

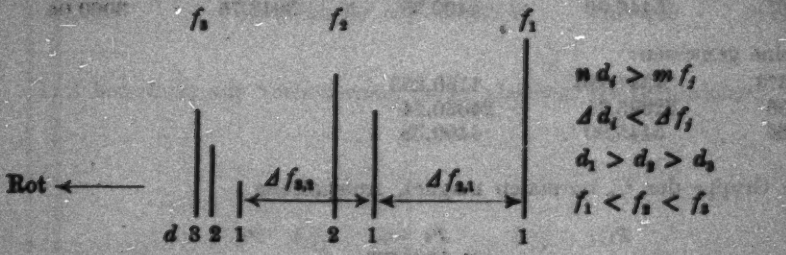


Rot ← falls $d_i > p_j$ (Hauptserie Beispiel 3313-Gruppe $3 d_i - 5 p_j$),

Violett ← falls $d_i < p_j$ (I. Nebenserie. Beispiel wäre $4 p_i - 4 d_j$ 6243-Triplet, dessen Auflösung mit großem Gitter aber nicht gemessen ist).

Da in früher bekannten Fällen stets $d_1 < d_2 < d_3$ war, so lagen die Satelliten relativ zu den Hauptlinien umgekehrt.

Gruppe $d_i f_j$ (3587, 2638, 2324, 4586, 4226, 3996-Gruppen)



Die vorhandenen Serien sind mit den azimutalen Quantenzahlen der Termtabelle, welche die gewöhnlichen sind, und mit deren Auswahlregel (nach Bohr) im Einklang. Die Konfiguration der zusammengesetzten Triplets ist mit den „inneren" Quantenzahlen der Termtabelle und deren Auswahlregel (nach Sommerfeld) im Einklang. Aus den Konfigurationen und Intensitäten geht hervor, daß in dem neuen Falle $d_1 > d_2 > d_3$ die höchste „innere" Quantenzahl dem Term d_1 zuzuschreiben ist, der die stärksten Kombinationslinien erzeugt. Das Auftreten der „verbotenen" Änderung der „inneren Quantenzahl

bei den $d_4 f_5$-Gruppen läßt auf Instabilität der d_4-Energien schließen, welche auch darin erkennbar ist, daß die für $3\,d_4$ und $4\,d_4$ vorhandene Art der Differenzierung der Terme für $5\,d_4$ nicht mehr zutrifft. $4\,p_4 - 5\,d_3$ (3655) ist in Feinstruktur genau beobachtet und unterscheidet sich von der Feinstruktur der Gruppe $3\,d_4 - 5\,p_3$ (3313). Letztere hat die gewöhnliche Struktur. Erstere besteht aus zwei übereinander gelagerten Triplets, welche aus zwei gleichwertigen, nicht differenzierten d-Termen (d und d') gebildet sind, denen also gleiche innere Quantenzahlen zukommen müßten.

Das nicht mehr „zusammengesetzt" beobachtete Triplet $3\,p_4 - 3\,d_3$ der I. Nebenserie des Mg I (3838) würde dem Triplet 1725—1719 des Al II entsprechen und sollte Satelliten haben, welche erheblich verengt und verglichen mit den bisherigen Fällen umgekehrt relativ zu den Hauptlinien liegen, wenn nicht der Zusammenbruch der d_4-Differenzierung wegen der Verengerung von $\Delta\,d_4$ hier bereits erfolgt ist.

Vergleich von Al II mit Mg I und Wasserstoff. (Vgl. S. 558.)

Die Termwerte des Al II sind durch 4 dividiert, die Werte N/m^2 sind berechnet mit N_{Al}.

Wie die analoge Tabelle des Teiles I die stationären Energiezustände miteinander vergleicht, welche bei der Einfangung des 11. Elektrons, aber bei verschiedener Ladung des Kernes vorkommen, so vergleicht diese Tabelle die Energieniveaus, welche bei der Einfangung des 12. Elektrons und bei den Kernladungen 12 (Mg I) und 13 (Al II) vorkommen. Auch hier nehmen die Termwerte ab von Mg I zu Al II für die s- und p-Terme. Die entsprechenden Bahnen dringen tiefer in die innere Elektronenhülle ein. Die Bahnen der d-, f- und f'-Terme befinden sich hauptsächlich außerhalb. Ihre Termwerte nehmen von Mg I zu Al II zu und entfernen sich vom Wert N/m^2. Die Deutung dieser Verhältnisse in Teil I gilt hier analog. Die Anomalien im Serienverlauf und in der Tripletaufspaltung der f-Folge deuten wohl darauf hin, daß zwar die Kreisbahn 4_4 noch ganz außerhalb, die Perihele der elliptischen höherquantigen Bahnen aber in Regionen geringerer Abschirmung gelangen.

Vergleich von Al II mit Mg I und Wasserstoff.

m oder n =		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	N/m^2	—	6858,44	4389,40	3048,19	2239,49	1714,61	1354,75	1097,35	906,91	762,05	649,32
$m\,s$ od. n_1	Al II	—	15147,30	7942,64	4912,01	3340,91	2420,14	1834,03	1437,89	1157,85	951,71	797,1
	Mg I	—	20474,5	9799,3	5781,3	3817,0	2709,1	2022,1	1567,0	1250,3		
	N/m^2	12192,78	6858,44	4389,40	3048,19	2239,49	1714,61					
$m\,p_1$ od. $n_{2,3}$	Al II	28570,3	11598,17	6563,34	4210,37	2941,86	2170,27					
	Mg I	39760,5	13820,0	7419,0	4651,9	3184,5						
	Al II	14078,41	7595,02	4760,18	3262,12	2374,39	1805,38	1418,84	1144,40	942,60		
$m\,d_1$ od. $n_{3,2}$	Mg I	13714,7	7479,5	4704,1	3229,3	2352,9	1790 3	1408,5	1136,4	936,1		
	N/m^2	12192,78	6858,44	4389,40	3048,19	2239,49	1714,61	1354,75	1097,35	906,91		
	Al II	—	7109,90	4603,27	3325,30	2679,98	2144,95	1682,06	1340,31	1089,89	902,7	759,48
$m\,f_1$ od. $n_{4,4}$	Mg I	—	6904,8	4469,0	(3127,5)							
	N/m^2	—	6858,44	4389,40	3048,19	2239,49	1714,61	1354,75	1097,35	906,91	762,05	649,32
	Al II	—	—	(4419,45)	3067,92	2252,80	1723,92	1361,48	1102,34	910,79	765,01	(651,67)
$m\,f'$ od. n_5	N/m^2	—	—	4389,40	3048,19	2239,49	1714,61	1354,75	1097,35	906,91	762,05	649,32

4 Triplets des Chlors,

welche nach Teil I, S. 588, bei Gleichstrom hell in der Mitte des Kathodenzylinders hervortreten als letzte Reste des Chlorspektrums, wenn sehr wenig Chlor in einer Heliumatmosphäre vorhanden ist. Die Wellenlängen sind internationale Å.-E., von mir mit großem Gitter gegen Helium gemessen mit Ausnahme der Gruppe bei 5423—5457, welche ich nur mit kleinem Gitter, nicht mit großem Gitter aufgenommen habe. Die Wellenlängen dieser Gruppe sind entnommen der Arbeit von Eder und Valenta[1]) über das Spektrum des Chlors im Geißlerrohre und in internationale Å.-E. umgerechnet. Angegeben: λ_{Luft}, ν, und die Differenzen der ν.

$3s - 3p_i$.

p_3	p_2	p_1
(3) 4819,453	(5) 4810,048	(6) 4794,545
20743,45	20784,00	20851,21
	40,55	67,21

$3p_i - 4s$.

(5) 4253,388	(4) 4241,242	(2) 4233,952
23504,06	23571,38	23611,96
	67,32	40,58

$3d_i - 3p_i$.

(0,5) 5457,49	(3) 5457,07	(2) 5456,177	p_3
18318,36	18319,77	18322,76	
	1,41	2,99	
	40,91	40,31	
	(1) 5444,91	(3) 5444,198 (5) 5443,373	p_2
	18360,68	18363,07 18365,85	
		2,39 2,78	
		67,33 67,33	
		(5424,310) (2) 5423,493 (6) 5423,231	p_1
		(18430,40) 18433,18 18434,07	
		2,78 0,89	
d_3	d_2	d_3 d_2	d_1

1) J. M. Eder und E. Valenta, Wien. Denkschr. 68. S. 1. 1900 und Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. Wien 1904. S. 358. 1904.

$3\,p_i - 4\,d_j$. [1])

d_5	d_4	d_3	d_2	d_1	
		(0,5) 3861,372	(4) 3860,984	(8) 3860,833	
		25890,21	25892,77	25893,88	p_1
		2,56	1,11		
		67,21	67,25		
	(2) 3851,653	(5) 3851,373	(7) 3850,988		
	25955,53	25957,42	25960,02		p_2
	1,89	2,60			
	40,53	40,58			
(2) 3845,798	(4) 3845,648	(3) 3845,361			
25995,04	25996,06	25998,00			p_3
1,02	1,94				

Die Gruppen $p_i\,d_j$ sind analog gebaut, wie diejenigen, welche H. Gieseler[2]) im Chrom- und M. A. Catalan[3]) im Manganspektrum fanden. Nach Analogie der Gieselerschen Chromgruppen, z. B. 5204—5208 und 5247—5409 sind zur Einordnung obiger Triplets des Chlors in das System der „inneren" Quantenzahlen von Sommerfeld mindestens beizulegen:

dem s-Term die innere Quantenzahl 2,

den Termen p_1, p_2, p_3 die Zahlen 3, 2, 1,

den Termen d_1, d_2, d_3, d_4, d_5 die Zahlen 4, 3, 2, 1, 0,

oder Zahlen, welche sämtlich um eine Einheit größer sind.

Die beiden einfachen Triplets ergeben den Wert

$$3\,s - 4\,s = 44355{,}4;$$

die beiden zusammengesetzten Triplets ergeben den Wert

$$3\,d_1 - 4\,d_1 = 44328{,}0.$$

Danach muß die Größenordnung der Terme folgende sein:

$3\,p_1 = 66456$, $3\,d_1 = 84890$, $4\,d_1 = 40562$, $3\,s = 87307$, $4\,s = 42952$.

---

1) Eine Reproduktion eines Teils des Chlorspektrums, aufgenommen von Eder und Valenta, findet sich in H. Kaysers Handbuch der Spektroskopie II, Tafel III. Auf ihr ist obiges zusammengesetztes Triplet mit angedeuteter Feinstruktur zu sehen.

2) H. Gieseler, Ann. d. Phys. 69. S. 147, 192. Die Arbeit ist neuerdings vervollständigt. Dabei sind weitere Triplets erkannt, zu denen ein zuerst von K. W. Meissner bei 6881—6981 gefundenes Triplet der Art $p_i\,d_j$ gehört (K. W. Meissner, Ann. d. Phys. 50. S. 727. 1916).

3) M. A. Catalan, Phil. Transact. Roy. Soc. London A. 223. S. 127. 1922.

Diese Werte der Terme machen es wahrscheinlich, daß sie dem Cl II-Spektrum des einfach ionisierten Atoms (mit 4 N) angehören, welches analog den Bogenspektren der Elemente der sechsten Atomgruppe, speziell des Schwefels, gebaut wäre. In Übereinstimmung damit hat H. Gieseler durch die magnetische Aufspaltung auf Grund der Landéschen Theorie nachgewiesen, daß die oben bezeichneten Gruppen des Spektrums von Cr I den oben angeführten „inneren" Quantenzahlen folgen. Chrom gehört der Gruppe VI an. Ferner haben die $p_i s$-Triplets der Bogenspektra von Sauerstoff, Schwefel und Selen Zeeman-Aufspaltungen (studiert am O-Triplet 7772 bis 7775), welche nach Landé zu obigen Quantenzahlen von p_i und s führen, nämlich dieselbe Aufspaltung wie die Triplets 5204—5208 oder 4497—4580 des Chroms I.

Zugleich mit diesen vier Triplets ist stets eine charakteristische Liniengruppe im Chlor stark, welche wohl zum Spektrum des Cl II gehört. Sie ist in den fünf ersten Ordnungen des großen Gitters gemessen, in der fünften unter Auflösung der starken nach Violett sehr verbreiterten Linie 2614,432 Å.-E.

Int.:	7 uu Viol.	8	2	3	1	1 u
λ_{Luft}	2614,398	2614,436	2616,901	2616,956	2616,996	2619,968
ν	38238,31	38237,77	38201,74	38200,94	38200,36	38157,03

Int.:	0,5 u	00 u
λ_{Luft}	2620,050	2623,632
ν	38155,83	38103,74

Diese Untersuchungen über die Funkenspektren des Aluminiums (Teil I und II) sind durch Unterstützungen von seiten der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Helmholtz-Gesellschaft bedeutend gefördert worden. Verf. drückt hierdurch beiden Gesellschaften seinen verbindlichsten Dank für diese Unterstützung aus.

(Eingegangen 22. Januar 1923.)

2. Über den Einfluß metallischer Oberflächen auf die Spektren von Hg, Cd, He und O; von L. Janicki und E. Lau.[1])

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

I. a) Den Anlaß zu dieser Untersuchung gab folgende Beobachtung. Führte man einen Tropfen Quecksilber in ein 1 cm weites, mit Wasserstoff von etwa 0,1 mm Druck gefülltes Entladungsrohr, so zeigte sich in seiner Nähe in der positiven Säule das Bandenspektrum des Wasserstoffs mit großer Intensität, gleichzeitig erschien jedoch neben dem Linienspektrum des Quecksilbers auch das Bandenspektrum desselben. Um diese Erscheinung näher zu studieren, wurde verdampfendes Hg in ein U-förmiges Entladungsrohr von etwa 1 cm lichter Weite geblasen, so daß sich an den Wänden ein feiner Belag von Hg-Tröpfchen bildete. Dieses Rohr wurde wiederum mit etwa 0,1 mm Wasserstoff gefüllt. Bei Durchgang der Entladung zeigte sich ein deutliches Auftreten von Hg-Banden und des Viellinienspektrums des Wasserstoffs. Tauchte man dieses Rohr ins Wasser, so blieb der Tröpfchenbelag erhalten und man konnte die Erscheinung beliebig lange beobachten. An den Stellen jedoch, an denen das Rohr aus dem Wasser herausragte, verdampften die Hg-Tröpfchen und es verschwand das Hg-Bandenspektrum vollständig, während das Viellinienspektrum des Wasserstoffs gleichzeitig erheblich lichtschwächer wurde. Diese Erscheinung zeigte sich auch an dem Farbenumschlag der Entladung. Im Wasser sah die positive Säule violett aus, während außerhalb des Wassers die charakteristische blaugrüne Färbung des Hg-Linienspektrums vorherrschte.

Man wird aus dem Auftreten des Viellinienspektrums des Wasserstoffs schließen, daß die Oberflächen von flüssigem Hg

1) Vgl. E. Gehrcke u. E. Lau, Berl. Akad. Ber. S. 453 ff. 1922; Wood, Proc. Royal Soc. A. 102. S. 1—9. 1922.

ebenso eine katalytische Wirkung auf H-Atome ausüben, wie dies bei einer Silberoberfläche der Fall ist, und H_2-Moleküle bilden. Da ferner in der Nähe von Hg-Oberflächen das Hg-Bandenspektrum auftritt, das vermutlich einer mehratomigen Hg-Molekel angehört[1]), so scheint auch eine katalytische Wirkung auf den Hg-Dampf ausgeübt zu werden, so daß eine Hg-Molekel entsteht.

Ähnliche Beobachtungen sind bereits beschrieben worden. Jedoch ist der Zusammenhang zwischen dem flüssigen Hg- und dem Bandenspektrum nicht erkannt worden.[2])

I. b) Nach den Erfahrungen an Wasserstoff schien es möglich, daß auch andere Metalle als Hg eine ähnliche Wirkung auf das Hg-Spektrum ausüben. Es wurde statt des Hg Tröpfchenbelages ein dünner, halbdurchsichtiger Silberbelag gewählt.[3]) Ein 30 cm langes Rohr von etwa 1,8 cm lichter Weite wurde innen chemisch halbdurchlässig versilbert (vgl. Fig. 1), gut evakuiert und gereinigt und ein Hg-Tröpfchen

Fig. 1.

hineingefüllt. In der Figur deutet der schraffierte Teil des Rohres die Gegend des Silberbelages an. An den Seiten sind die Elektroden angesetzt, sie gestatten, in der Achse des Rohrs durch die Elektroden hindurch die positive Säule zu beobachten. Ein derartiges Rohr wurde in einen elektrischen Ofen gesetzt und an hochgespannten Wechselstrom gelegt. In der positiven Säule fanden wir neben dem Hg-Linienspektrum ein starkes Hg-Bandenspektrum. Dieses blieb unverändert, wenn wir die Temperatur von 160° bis 270° variierten. Die Erscheinung ist also weithin unabhängig vom Druck. Auch nach 14tägiger, ununterbrochener Brenndauer zeigte sich noch immer das Bandenspektrum, jedoch schwächer. Nach Beendigung des Versuches war der Silberbelag bis auf einen dünnen, violettschimmernden Belag verschwunden. Ersetzte

1) Die Bandenlinien des Hg sind außerordentlich scharf; vgl. E. Gehrcke u. L. C. Glaser, Ann. d. Phys. **65**. S. 605 ff. 1921.

2) W. B. Huff, Astrophys. Journ. **12**. S. 103. 1900; J. M. Eder u. E. Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. S. 130 ff. Wien 1904.

3) E. Gehrcke u. E. Lau, vgl. oben.

man das geschilderte Rohr durch ein gleichartig gebautes, jedoch innen nicht versilbertes Rohr, so konnte auch bei stundenlanger Exposition mit einem lichtstarken Prismenapparat keine Spur eines Bandenspektrums photographiert werden, trotzdem die Hg-Linien sämtlich überexponiert waren.

I. c) Bei dieser Gelegenheit muß eine andere Erscheinung erwähnt werden, die wir bei dem anhaltenden Brennen der Hg-Röhren am Linienspektrum beobachteten. Die Intensität des Linienspektrums wanderte im Laufe der Zeit langsam nach dem Rot; während anfangs die drei Linien $\lambda = 3663$, 3654 und 3650 auf jeder Photographie deutlich erschienen, konnten sie nach 2—3 Tagen Brenndauer überhaupt nicht mehr erhalten werden. Auch die Linien $\lambda = 4046$ und 4078 wurden im Laufe der Zeit schwächer. Besonders änderte sich das Intensitätsverhältnis der grünen Linie $\lambda = 5461$ gegenüber der gelben $\lambda = 5790$ und 5769; während anfangs die grüne Linie weit intensiver leuchtete, als beide gelben zusammen, überstrahlte nach 14tägiger, ununterbrochener Brenndauer jede einzelne der gelben Linien die grüne. Die Erscheinung ließ keine Abhängigkeit vom Druck und der Stromstärke erkennen. Alle unsere Beobachtungen bezogen sich auf Glimmentladung in der in Fig. 1 dargestellten Röhre. Beim Hg-*Lichtbogen* hat Castelli[1]) ähnliche Beobachtungen gemacht. Das von uns und Castelli beobachtete Spektrum des Hg scheint von Stark und Reich[2]) in ihrer Anordnung sofort aufgetreten zu sein. Stark und Reich brachten an einer Hg-Bogenlampe ein Seitengefäß an, in welches beim Brennen der Lampe Quecksilber hineindestillierte. Der einströmende Dampf leuchtete und zeigte das Hg-Linienspektrum, in welchem die langen Wellen relativ stark waren.

II. Es wurde ferner untersucht, ob metallische Oberflächen auch auf das Cadmiumdampfspektrum einen Einfluß ausübten. Es wurden ähnliche Entladungsröhren wie in I. b) benutzt. Sie wurden bei Temperaturen zwischen 300° und 380° benutzt. Es zeigte sich auch hier, daß bei innen versilberten Röhren das Bandenspektrum des Cd stärker heraus kam, als bei den unversilberten Röhren. Auch bei unver-

1) E. Castelli, Phil. Mag. (6) 14. S. 784—785. 1907.
2) J. Stark u. M. Reich, Physik. Zeitschr. 4. S. 321—324. 1903.

silberten Röhren trat jedoch immer ein schwaches Bandenspektrum des Cd auf.

III. Bei Helium zeigte sich kein Einfluß metallischer Oberflächen auf das Spektrum. Die positive Säule zeigte dasselbe Linienspektrum, ganz gleich, ob sie sich im Innern eines innen versilberten Rohres oder eines unversilberten Rohres befand.

IV. Das Sauerstoffspektrum wird durch metallische Oberflächen beeinflußt. Es waren zur Sicherstellung dieser Tatsache experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden. Die Reinigung der Röhren war sehr schwierig; immer wieder zeigten sich derartig viel Verunreinigungen, daß ein Arbeiten unmöglich war. Erst nach etwa 8wöchentlicher Reinigung (täglich stundenlanger starker Stromdurchgang unter Spülung) gelang es, wenigstens auf einige Zeit saubere Verhältnisse zu bekommen. In Sauerstoff treten bei etwa 1 mm Druck an der Kathode starke Bandenlinien auf, und zwar im Rot, Orange, Gelbgrün und Grünblau. Bei wachsender Evakuierung zeigen sich diese Banden auch in der positiven Säule im unversilberten Rohr, aber erst, wenn das Vakuum so groß ist, daß eben noch Stromdurchgang erfolgt. War das Rohr jedoch innen versilbert, so traten diese Banden bereits bei höheren Drucken auf. Während die Teile der positiven Säule eines Rohres, die fern von der versilberten Oberfläche waren, noch rötlich schimmerten und das Linienspektrum zeigten, hatte der im versilberten Rohr befindliche Teil schon die charakteristische von den Banden herrührende gelbgrüne Färbung, die in der Nähe der Kathode vorherrschte. Bemerken müssen wir noch, daß der Silberbelag in einem Sauerstoffrohr sehr bald eine schwärzliche Färbung annahm.

V. Der Silberbelag in unseren Entladungsröhren veränderte sich während des Betriebes. Bei Wasserstoffüllung war die halbdurchsichtige Silberschicht zunächst stark leitend, der Strom ging dann durch sie hindurch und nicht durch das Gas. Die Enden des Silberbelages zerstäubten dabei unter Funkenbildung. Dieser Prozeß ging solange fort, bis der ganze Silberbelag zerstäubt war. Das zerstäubte Silber setzte sich in demselben Rohrteil wieder an, es hatte aber nunmehr eine andere Struktur. Nach Beendigung der Funkenbildung füllte die positive Säule die ganze Röhre aus, ein wesentlicher Strom-

durchgang durch das Silber schien nicht mehr stattzufinden. Die Zerstäubung des Silbers setzte sich aber noch fort. Dies ließ sich besonders gut feststellen, wenn die positive Säule geschichtet war. In diesem Fall bekamen wir eine Ungleichförmigkeit des Silberbelages, seine Durchsichtigkeit änderte sich im Abstande der Schichten periodisch. Die Zerstäubung war offenbar zwischen den leuchtenden Schichten eine andere, als an den Stellen des Leuchtens. Im Laufe der Brenndauer wurde die Silberschicht immer durchsichtiger, und nahm eine gelbliche Färbung an, gleichzeitig wurde die Wirkung des Silbers auf das Spektrum geringer.

(Eingegangen 31. Januar 1923.)

3. *Ponderomotorische Wirkungen von Tonwellen auf resonierende Membranen;*

von Erwin Meyer.

(Gekürzte Breslauer Dissertation.)

§ 1. Fragestellung.

Das umfangreiche Gebiet der ponderomotorischen Kräfte in der Akustik behandelt alle diejenigen Erscheinungen, bei denen der Schall fortschreitende Bewegung verursacht. Im einzelnen liegen die Verhältnisse meist sehr kompliziert, da die beobachteten Effekte durch eine Übereinanderlagerung verschiedenartiger Kräfte hervorgerufen werden. Geht man auf die Grunderscheinungen zurück, so kann man zwei Hauptklassen von ponderomotorischen Wirkungen unterscheiden, je nachdem der Körper durch die Ton- bzw. Schallwellen, die auf ihn auftreffen, in Schwingungen versetzt wird oder nicht.

Schwingt er nicht mit, so kommen in erster Linie die Bewegung durch den Schalldruck und die Drehung des Rayleighschen Scheibchens in Betracht. Außerdem dürfte hierher das von Dvořak[1]) gefundene Schallradiometer gehören, bei welchem an den besonders gestalteten Radiometerflächen Wirbel und Luftströmungen auftreten.

Von größerer Mannigfaltigkeit ist der erste Fall, daß der Körper durch die ankommende Schallwelle zu Schwingungen angeregt wird. Dabei ist zwischen den sogenannten Reaktionskräften und der Wechselwirkung zwischen dem schwingenden Körper und der auftreffenden Welle zu unterscheiden. Die Reaktionskräfte entstehen unabhängig von der Richtung der Oszillationen des umgebenden Mediums infolge der Eigenschwingungen des erregten Resonators. Ein Beispiel hierfür ist der Rückstoß durch den Luftstrom, der bei einseitig offenen Hohlresonatoren auftritt.[2]) Die Reaktionskräfte hängen in

1) V. Dvořak, Wien. Ber. 84. S. 702. 1881.

2) V. Dvořak, Wied. Ann. 8. S. 328. 1878; Phys. Ztschr. 2. S. 490. 1901.

noch nicht zu übersehender Weise von der Form der Öffnung des Resonators, der Schallstärke und anderen Faktoren ab. Die Wechselwirkung zwischen den Schwingungen des Körpers und des angrenzenden Mediums tritt ein, gleichviel ob er ohne jede Resonanz durch die Schallwelle in Oszillationen versetzt wird oder ob er als abgestimmter Resonator in Schwingungen gerät. Sind nur die zuerst genannten Oszillationen vorhanden, so hat man die Schellbachsche Anziehung für spezifisch schwerere bzw. Abstoßung für spezifisch leichtere Körper als das Medium vor sich. Diese Kräfte tragen in der Bezeichnung von Bjerknes[1]) den Namen temporäre Energiekräfte. Interessanter liegt der Fall, wenn die Periode der auftreffenden Tonwelle in der Nähe der Eigenperiode eines Resonators sich befindet. Hierzu liegen auf akustischem Gebiete zwei Arbeiten vor. In der einen macht Dvořak[2]) nur auf den Effekt, Anziehung und Abstoßung einer abgestimmten Membran durch eine Stimmgabel, aufmerksam. Die Anziehung erfolgt, wenn der erregende Ton tiefer, die Abstoßung, wenn er höher als die Resonanzstelle der Membran ist. Das Wesen der Erscheinung hat zuerst Lebedew[3]) erkannt. Mit einer anderen Anordnung — einseitig offenen, kleinen Hohlresonatoren von Kundtschen Stäben — und unter sorgfältigem Ausschluß der vorher genannten Kräfte untersucht er etwas näher, aber nur qualitativ die Abhängigkeit von der Schwingungszahl. Auch fehlt der besonders interessante Bereich der unmittelbaren Nähe der Resonanzstelle.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist nun, an einer leicht zu übersehenden Anordnung, die von selbst die anderen Kräfte ausschaltet und nur die Wechselwirkung zwischen Schallquelle und Resonator übrig läßt, die Erscheinungen in ihren verschiedenen Abhängigkeiten und in quantitativer Weise zu verfolgen.

§ 2. Methode und Versuchsanordnung.

Als Resonator, auf den die Tonwellen auffielen, wurde eine kreisförmige Membran, als Tonquelle ein Telephon genommen. Dies ist theoretisch wie experimentell vorteilhaft,

1) V. Bjerknes, Vorles. über hydrodynamische Fernkräfte.
2) V. Dvořak, Wien. Ber. 84. S. 702. 1881.
3) P. Lebedew, Wied. Ann. 62. S. 158. 1897.

theoretisch, weil zwei gleiche, mathematisch faßbare Gebilde, die Telephonmembran (T. M.) und die resonierende Membran (G. M. = Gummimembran) einander gegenüberstehen, experimentell, da der Ort der Entstehung des Schalles scharf definiert ist und außerdem die Höhe des auffallenden Tones leicht verändert werden kann. Wie schon Lebedew hervorhebt, ist der Effekt nur dann sauber, wenn die Schallquelle kleine Dimensionen hat, in dem vorliegenden Falle also die T. M. Das gleiche gilt natürlich von der resonierenden Membran. Die Radien beider müssen stets kleiner als die Entfernung der Mittelpunkte sein.

Diese Bedingungen waren bei den Dvořakschen Versuchen nicht erfüllt. Er hatte sich einer Stimmgabel von sehr großer Lautstärke und einer dicht davorstehenden, großen rechteckigen Membran, deren Eigenperiode durch Variation der Spannung veränderlich war, bedient. Es mußte daher durch Vorversuche zunächst festgestellt werden, ob die Lautstärke eines Telephons ausreichte, um den Effekt zu erhalten, und wie klein die resonierende Membran sein durfte. Ferner war für diese das geeignetste Material auszusuchen. Dazu wurden verschieden große Holzringe als Membranfassungen auf der einen Seite eines auf einer Spitze drehbaren Holzstäbchens befestigt, während die andere Seite ein Gegengewicht trug. Das Telephon wurde an eine Wechselstromsirene angeschlossen. Hinsichtlich der Stärke des Mitschwingens und der Konstanz der Eigenperiode erwiesen sich als bestes Material dünne Gummihäutchen. Wie sich später zeigte, blieb ihre Eigenperiode bei nicht zu starker Spannung einige Stunden hindurch bis auf ungefähr 0,05 Proz. konstant. Anderes Material, wie verschiedene Papiersorten, Fischblase, Därme, Kollodium und Metallfolie, führte zu kleine Elongationen aus oder war stark hygroskopisch. Der Membranradius bewegte sich bei diesen Versuchen zwischen 1,5 und 8 cm, die Entfernung betrug etwa 8 cm. Mit dieser qualitativen Anordnung wurde der gesuchte Effekt bereits gefunden. Es zeigte sich eine starke Zunahme der Größe der Kraft mit steigender Höhe der Eigenperiode. Ferner trat ein scharfer Umsprung von Anziehung in Abstoßung der G. M. in der Nähe der Resonanzstelle hervor. Aus diesem Grunde war es unbedingt nötig, eine Wechselstromquelle zu haben, deren Periode längere Zeit hindurch

außerordentlich genau konstant blieb. Da die Telephonsirene dies keineswegs leistete, wurde eine Kathodenstrahlröhre als Schwingungserzeuger genommen.

Die quantitativen Messungen erfolgten mittels eines Torsionsapparates, dessen Drehungen den auf die G. M. ausgeübten Kräften proportional waren und mit Skala und Fernrohr abgelesen wurden. Im einzelnen bestand die Apparatur in der endgültigen Form aus folgenden Teilen:

Die Tonquelle. Als Wechselstromerzeuger diente eine Telefunkenröhre des Typs R. S. 5 in der Spannungsteilerschaltung. Parallel zur Kapazität des Schwingungskreises lag das Telephon, ein 2000 Ohm Kopffernhörer, dessen Membran freigelegt wurde. Der Membranradius betrug 2,6 cm, der durchfließende Strom etwa 0,01 Amp. Ein noch kleineres, eigens hierzu angefertigtes Telephon von Siemens & Halske konnte nicht benutzt werden, weil in allen Tonhöhen bei etwas größerer Lautstärke sehr kräftige Obertöne auftraten.

In dieser Anordnung blieb während einer Einzelmessung, d. h. während etwa 2—3 Minuten, die Tonhöhe bis auf 0,1 Schwingung konstant. Dazu war die Eisenfreiheit der Selbstinduktionsspulen unbedingt erforderlich. Dagegen nahm die Intensität während einer Meßreihe langsam ab, und zwar um so mehr, je länger das Telephon in Gebrauch war. Der Grund hierfür war eine allmähliche Schwächung des permanenten Telephonmagneten infolge der dauernden Behandlung mit Wechselstrom. Zur Wiederherstellung der gewünschten Intensität gab es zwei Wege. Es konnte entweder der Wechselstrom im Telephon durch eine Erhöhung der Anodenspannung vergrößert oder der permanente Magnetismus durch schwachen Gleichstrom, der durch einige besonders um den Telephonmagneten gelegte Drahtwindungen floß, verstärkt werden.

Die Tonlage mußte je nach dem Grundtone der benutzten G. M. gewählt werden. Sie betrug bei der Mehrzahl der Versuche etwa 480 Schwingungen. Danach wurde die T. M. aus einer größeren Zahl verschieden dicker Membranen so ausgesucht, daß ihr Eigenton etwas höher lag als die betreffende Schwingungszahl, jedoch keinesfalls in der Gegend der Oktave sich befand; dann ist der Ton auch für sehr große Lautstärken (Ampl. der T. M. etwa 0,2 mm) rein. Die Tonhöhe wurde durch Schwebungen mit einem Satze Vergleichsgabeln, die um

je 5 Schwingungen voneinander verschieden waren, bis auf 0,1 Schwingung genau bestimmt.

Der Torsionsapparat. Er bestand in allen Teilen aus dünnen Aluminiumröhren. Fig. 1 stellt ihn im Aufriß und Grundriß dar. Bei *a* befindet sich abnehmbar die Fassung für die Membran, bei *b* das Gegengewicht. An dem Viereck *c* hängt mit starrer Verbindung ein Gewicht *d* zur Stabilisierung des ganzen Apparates. Daran ist mit sehr dünnem Stahldraht ein Aluminiumflügel *e* befestigt, der in Glyzerin taucht. Die Drahtverbindung zwischen *d* und *e*, die durch die Oberfläche der Flüssigkeit stößt, mußte sehr dünn sein, weil sonst störende Oberflächenkräfte auftraten und ein Kriechen des Gehänges verursachten. *f* stellt die Fassung für den Spiegel dar. Die Verbreiterungen in der Nähe der Drehachse, die der Grundriß zeigt, dienen bei der Bestimmung des Trägheitsmomentes als Unterlage für zwei parallelepipedische Messingstäbe. Als Torsionsdrähte wurden je nach der Empfindlichkeit, die hergestellt werden sollte, Silberdrähte von 0,1—0,2 mm Durchmesser und 15—26 cm Länge benutzt. Das Gesamtgewicht betrug 84 g.

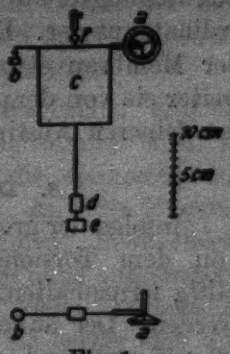


Fig. 1.

Der Torsionsapparat war gegen Erschütterungen außerordentlich empfindlich. Daher wurde als Befestigungspunkt der Schwerpunkt eines Juliusschen Gehänges genommen. Die Dämpfungsvorrichtungen für das letztere wie für den Torsionsapparat wurden durch Filz- und Gummiunterlagen gleichfalls sorgfältig vor Erschütterungen geschützt. Ferner mußte ein guter Schutz gegen Luftströmungen geschaffen werden. Wir kommen darauf weiter unten zurück.

Die Membranfassung hatte, wie der Querschnitt zeigt, eine derartige Form, daß die Gummihaut längs eines Kreises scharf begrenzt war. Die meist benutzte Membran besaß einen Radius von 1,95 cm. Als Mittel zur Erzielung einer einigermaßen gleichmäßigen Spannung der Gummihaut wurden in ungespanntem Zustande mit einem Stempel zwei konzentrische Kreise aufgedruckt. Beim Spannen wurde darauf geachtet, daß sie ihre Form beibehielten. Um die Schwingungen der

G. M. sichtbar zu machen, wurden etwa 4—5 qmm große Stücke von chemisch versilberten Deckgläschen sehr nahe am Rande aufgeklebt und in bekannter Weise in den Strahlengang eines von einer Bogenlampe scharf beleuchteten und durch eine Linse abgebildeten Spaltes gebracht. Die Ablesung der Schwingungsbreite des Bildes geschah an transparentem Koordinatenpapier. Da die kleinen Spiegelchen die Eigenperiode der Membran etwas erniedrigten, und zwar um so mehr, je weiter sie von dem Rande entfernt waren, konnte ihre Stellung zur feineren Abstimmung benutzt werden.

§ 3. Die Beseitigung störender Kräfte.

Infolge der großen Empfindlichkeit war es unbedingt nötig, von dem Torsionsapparate alle Luftströmungen sehr sorgfältig fernzuhalten. Dazu mußten zwei Schutzhüllen verwandt werden. Der äußere Schutzkasten, der eine Grundfläche von 80×65 qcm und eine Höhe von 50 cm besaß, bestand aus einem dicht mit Watte belegten Drahtnetz und trug einen Aufsatz zum Schutze des Juliusschen Gehänges. Zur besseren Handhabung konnte der Schutzkasten in einer Drahtführung hinaufgezogen und herabgelassen werden. Die innere Schutzhülle war bedeutend kleiner; jedoch durfte ihre Größe nicht zu gering ausfallen, weil sonst eine Wand, die der G. M. sehr nahe lag, auf sie eine anziehende Kraft ausübte. Diese Erscheinung erklärt sich in einfacher Weise nach der Methode der elektrischen Bilder von Thomson. Ferner mußte das Telephon sich noch innerhalb der inneren Schutzhülle befinden. Sonst wirkte, worauf schon M. Wien[1]) hinweist, die Öffnung, durch die man den Schall eintreten ließ, als Tonquelle, wodurch der Abstand T. M.—G. M. verringert wurde.

Von dem Vorhandensein dieser Erscheinungen konnte man sich leicht experimentell überzeugen, indem man, von dem Telephon aus gerechnet, in etwa 2 cm Entfernung vor oder hinter der G. M. ein Diaphragma von Membrangröße einlegte und Anziehung sowie Abstoßung in beiden Fällen beobachtete. Stand das Diaphragma vor der G. M., so wuchs ganz außerordentlich stark die Anziehung; befand es sich dahinter, so wurde die Abstoßung größer als die Anziehung. Derartige Wirkungen haben auch die ersten Messungen gefälscht. Durch

1) M. Wien, Arch. f. Physiol. 97. S. 1. 1903.

Verrücken der Schutzhülle und Einsetzen von Pappscheiben vor die eigentliche Umhüllung konnte man feststellen, wo der Einfluß der Wände aufhörte. Die innere Schutzhülle wurde nun so groß gemacht, daß die genannten Erscheinungen nicht mehr auftreten konnten.

Beide Schutzkästen hatten eine Anzahl Glasfenster zum Beobachten der Schwingungen der G. M. und der T. M., sowie zum Ablesen der Drehungen des Torsionsapparates.

Alle Messungen wurden in der Weise ausgeführt, daß die Schwingungen der beiden Membranen longitudinal, d. h. in der Verbindungslinie ihrer Mittelpunkte, die senkrecht zur Ebene des Torsionsapparates stand, erfolgten. An jeder Messung war noch eine kleine Korrektion vorzunehmen. Beobachtete man nämlich die Kräfte, die auf das Gehänge ohne aufgezogene G. M. ausgeübt wurden, so fand man eine kleine Anziehung, die wenig oberhalb der Fehlergrenze lag. Sie setzte sich aus einer akustischen (Schellbachschen Kraft) und einer magnetischen Anziehung des Torsionsapparates zusammen. Die letztere rührte von folgendem her. Das zur Herstellung des Gehänges verwendete Aluminium war nicht chemisch rein hergestellt worden, sondern enthielt, wie jedes technische Aluminium, geringe Mengen von Eisen. Da der Arbeitspunkt in der Sättigungskurve des Telephonmagneten nahe am Nullpunkt lag, so entsprach der Mittelpunkt der Schwankungen der magnetischen Induktion bei der Erregung mit Wechselstrom einer etwas größeren Magnetisierung als im Ruhezustande. Durch diesen Umstand wurde auch eine kleine Anziehung des Torsionsapparates hervorgerufen, wie durch Abschrauben der Telephonplatte und Durchschicken des Wechselstromes festgestellt werden konnte. Die entsprechenden akustischen wie magnetischen Korrektionen sind in jeder der im folgenden mitgeteilten Messungen bereits vorgenommen.

Sieht man von diesen Erscheinungen ab, so kommt bei der Versuchsanordnung, wie sie beschrieben worden ist, nur die Wechselwirkung für Resonatoren in Betracht; denn die Reaktionskräfte fallen wegen der symmetrischen Schwingungen der G. M. heraus. Der noch in Frage kommende Schalldruck ist, wie wir im folgenden berechnen werden, sehr klein. Außerdem konnte durch Aufkleben einer Pappscheibe auf den Membranring nachgewiesen werden, daß er durch die vorher

genannten störenden Kräfte völlig verdeckt wird. Man erhielt nämlich bei diesem Versuche keine Abstoßung, sondern eine kleine Anziehung.

§ 4. Zur Theorie.

Bevor wir uns den experimentellen Ergebnissen zuwenden, müssen wir einige theoretische Betrachtungen einfügen. Es ist analytisch außerordentlich schwierig, zwei in einer kompressiblen Flüssigkeit schwingende Membranen, von denen die eine durch eine äußere Kraft, die andere durch Resonanz zu Schwingungen angeregt wird, zu behandeln. Man setzt daher das Medium als eine ideale inkompressible Flüssigkeit voraus. Zur weiteren Vereinfachung geht man zunächst davon aus, daß beide Membranen durch äußere Kräfte in Schwingungen versetzt werden. Damit hat man die gleiche Problemstellung wie bei Bjerknes[1]), nur daß dieser als schwingende Körper die für die Berechnung einfacheren Kugeln nimmt. Nach ihm zerfallen die auf jede von ihnen ausgeübten Kräfte, wenn man von der für die vorliegenden Zwecke unwichtigen lokalen Druckkraft absieht, in die induzierenden und energetischen. Wir fassen ferner die Membran als Grenzfall eines Ellipsoides und ihre Schwingungen als Oszillationen in dem Sinne des Bjerknesschen Ausdruckes auf. Die Größe der permanenten Energiekraft für zwei oszillierende Ellipsoide können wir mit Hilfe der Lagrangeschen Gleichungen aus einer von Pearson[2]) durchgeführten Berechnung der kinetischen Energie der beiden Körper und des Mediums finden. Ist die Schwingungsrichtung die Verbindungslinie der beiden Mittelpunkte und zugleich die Richtung der a-Achsen, so beträgt die auf jede der beiden Ellipsoide ausgeübte Kraft

$$(1) \qquad K = \frac{32}{3} \cdot \pi \cdot \frac{a_1 \cdot b_1 \cdot c_1 \cdot a_2 \cdot b_2 \cdot c_2 \cdot \varrho}{r^4 (2 - A_1)(2 - A_2)} u_1 \cdot u_2 .$$

Dabei sind a_ν, b_ν, c_ν die Hauptachsen, u_ν die Geschwindigkeiten, ϱ die Dichte der Flüssigkeit und r die Entfernung der Mittelpunkte. Ferner ist:

$$A_\nu = a_\nu \cdot b_\nu \cdot c_\nu \int_0^\infty \frac{d\lambda}{(a_\nu^2 + \lambda)\sqrt{(a_\nu^2 + \lambda)(b_\nu^2 + \lambda)(c_\nu^2 + \lambda)}} \quad (\nu = 1,2).$$

1) V. Bjerknes, Vorl. über hydrodynamische Fernkräfte.
2) K. Pearson, Quart. Journ. of Math. 20. S. 184. 1885.

Durch einen Grenzübergang von Rotationsellipsoid zur Kreisscheibe ergibt sich in erster Näherung R^3/π für $a \cdot b \cdot c/2 = A$, wobei R der Radius der Scheibe ist. Daher wird:

$$K = \frac{32}{3\pi} \frac{R_1^3 \cdot R_2^3 \cdot \varrho}{r^4} u_1 \cdot u_2 . \tag{1a}$$

Jetzt geht man nach Lebedews[1]) Vorgange dazu über, die zweite Membran durch Resonanz erregen zu lassen, während die erste weiterhin durch äußere Kräfte in Schwingungen versetzt wird. Dadurch werden zwar nach der Bjerknesschen Bezeichnung die Schwingungen der zweiten Membran temporäre, infolge des Resonanzvorganges aber erhalten sie den Charakter permanenter Oszillationen. Für u_2 setzen wir die Geschwindigkeit, wie sie aus der Theorie der erzwungenen Schwingungen folgt, ein. Die erzwingende Kraft ist dabei die Induktionskraft, die man auch der Pearsonschen Berechnung entnehmen kann:

$$K' = \frac{32}{9\pi} \cdot \frac{R_1^3 \cdot R_2^3 \cdot \varrho}{r^3} \dot{u}_1 . \tag{2}$$

Hierbei ist schon der oben erwähnte Grenzübergang vollzogen. Ist die Elongation der T. M.

$$x_1 = s_1 \cdot \sin \nu t ,$$

so folgt für die Elongation der G. M.

$$x_2 = -\frac{32}{9\pi} \frac{\varrho}{m} \cdot \frac{R_1^3 \cdot R_2^3}{r^3} \frac{s_1 \nu^2 \sin(\nu t - \theta)}{\sqrt{(\nu_R^2 - \nu^2)^2 + 4\delta^2 \nu^2}} . \tag{3}$$

Dabei ist ν_R die Eigenfrequenz der G. M., 2δ ihr Dämpfungsfaktor und m ihre Masse. θ bedeutet den Phasenunterschied zwischen ihren Elongationen und der erzwingenden Kraft, deren Phase durch die Beschleunigung der Flüssigkeitsteilchen an der G. M. gegeben ist. Setzt man den Wert von $\dot{x}_2 = u_2$ in Gleichung (1a) ein und bildet den zeitlichen Mittelwert, so erhält man die analoge Formel wie Lebedew. Die auf die resonierende G. M. ausgeübte Kraft ist:

$$K = -\frac{1}{6m} \left(\frac{32}{3} \frac{R_1^3 \cdot R_2^3 \cdot \varrho}{\pi} \right)^2 \cdot \frac{1}{r^7} \frac{s_1^2 \cdot \nu^4 \cos\theta}{\sqrt{(\nu_R^2 - \nu^2)^2 + 4\delta^2 \nu^2}} , \tag{4a}$$

oder

$$K = \frac{1}{6m} \left(\frac{32}{3} \frac{R_1^3 \cdot R_2^3 \cdot \varrho}{\pi} \right)^2 \cdot \frac{1}{r^7} \frac{s_1^2 \cdot \nu^4 (\nu^2 - \nu_R^2)}{(\nu_R^2 - \nu^2)^2 + 4\delta^2 \nu^2} . \tag{4}$$

Hierbei bedeutet ein positiver Wert wie in Gleichung (1) eine Abstoßung.

1) P. Lebedew, Wied. Ann. 59. S. 116. 1896.

Für ein logarithmisches Dekrement der G. M. von 0,02 und für den Eigenton 500 stellt Fig. 2 die Abhängigkeit von der Schwingungszahl bei konstanter Amplitude dar. Nach oben ist die Anziehung, nach unten die Abstoßung aufgetragen. Die Kurve ist fast symmetrisch in bezug auf die Resonanzstelle, d.h. man hat für gleich weit von ihr entfernte Punkte nahezu gleiche Kräfte.

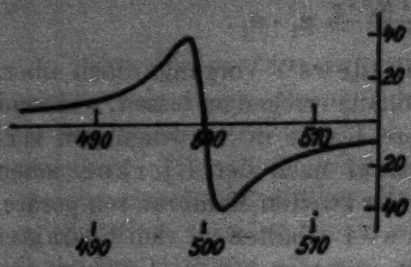


Fig. 2.

Man muß von vornherein erwarten, daß die theoretische Darstellung, die mit einem inkompressiblen Medium und mit oszillierenden Platten arbeitet, in vielen Punkten nur den Wert einer Näherung hat. Daß z. B. die Entfernungspotenz 7 zu hoch ist, zeigen die Rechnungen M. Wiens[1]) für das Geschwindigkeitspotential, das eine Telephonplatte in einem kompressiblen Medium erzeugt. Danach nimmt die Druckamplitude, d. i. die vorher genannte Induktionskraft, mit der ersten Potenz des Abstandes, nicht mit der dritten ab. Ferner ist zu berücksichtigen, daß nach Bjerknes die Entfernungspotenz der Energiekraft von der Art der Schwingungen des Körpers abhängt. Für oszillierende Kugeln gilt ebenso wie für die Ellipsoide die 4. Potenz, dagegen für pulsierende, d. h. volumenändernde Kugeln, nur die zweite. Die Schwingungen einer Membran gehören zu keiner von beiden Klassen. Dazu kommt, daß die T. M. nicht, wie in der Theorie vorausgesetzt ist, nach beiden Seiten, sondern nur nach einer Richtung die Energie ausstrahlt.

§ 5. Photographische Registrierung des Phasenunterschiedes.

In der aufgestellten Theorie ist, wie Formel (4a) zeigt, die Phase, in der die Schwingungen der G. M. gegenüber denen der anliegenden Flüssigkeit erfolgen, für die ponderomotorische Wechselwirkung von großer Bedeutung. Deswegen wurde sie etwas näher untersucht. In den abgeleiteten Gleichungen bedeutet θ die Phasendifferenz, um welche die Elongationen der G. M. hinter der Beschleunigung der Flüssigkeit zurück-

1) M. Wien, Arch. f. Physiol. 97. S. 1. 1903.

bleiben. Bezieht man alles auf Elongationen, so verspätet sich die G. M. um $\pi + \theta$ gegen das Medium. Dies kann man auch so ausdrücken, daß erstere um $\pi - \theta$ vorauseilt. Da ein inkompressibles Medium vorausgesetzt ist, besteht theoretisch zwischen der T. M. und der G. M. die gleiche Phasendifferenz

$$\varphi = \pi - \theta = \pi - \operatorname{arctg} \frac{2\delta\nu}{\nu_R^2 - \nu^2}. \tag{5}$$

Danach hat man also, wenn die erregende Schwingungszahl kleiner als die Resonanzstelle ist, den Phasenunterschied π, wenn sie größer ist, θ. Den Übergang gibt Gleichung (5) an.

Um diese Formel, die im wesentlichen eine Folgerung der Theorie der erzwungenen Schwingungen ist, zu prüfen, wurden die Elongationen der T. M. und der G. M. zuerst nach einer stroboskopischen Methode beobachtet, später für quantitative Messungen photographisch registriert. Die T. M. trug die Spiegelanordnung von Martens[1]), d. h. zwei senkrecht stehende Spiegel; auf der G. M. wurde sehr nahe an dem Rande ein kleiner Spiegel so seitlich der Mitte befestigt, daß die Schwingungen der Lichtzeiger gleichsinnig mit denen der Membranen waren.

Wie zu erwarten war, fielen die experimentell bestimmten Werte nicht genau mit den nach Gleichung (5) berechneten zusammen. Formel (5) gilt nämlich für ein inkompressibles Medium, in dem kein Phasenunterschied zwischen den Schwingungen der T. M. und denen der Flüssigkeit an der G. M. existiert, während bei dem Versuch eine gewisse Zeit vergeht, bevor die Tonwelle zur letzteren gelangt ist. Dazu kam als experimenteller Grund eine geringe Unsymmetrie der Schwingungen der T. M. Nun gilt aber für sämtliche Aufnahmen einer Serie das gleiche; infolgedessen müssen die experimentelle und die berechnete Phasenkurve innerhalb der Fehlergrenzen um einen konstanten Betrag gegeneinander verschoben sein und sonst völlige Ähnlichkeit zeigen. In Fig. 3 beträgt das logarithmische Dekrement 0,0082, die Resonanzstelle 298,8.

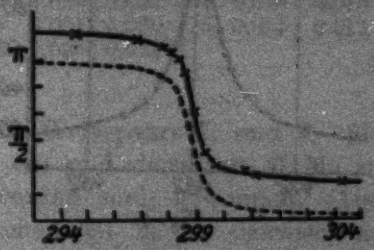


Fig. 3.

1) F. F. Martens, Verh. d. D. Physik. Ges. 11. S. 63. 1909.

§ 6. **Der Verlauf der Wechselwirkung mit der Schwingungszahl.**

Für die Messung der Abhängigkeit der Wechselwirkung von der Schwingungszahl war es erforderlich, entweder die *Intensität* oder die *Amplitude* der auf die G. M. auffallenden Tonwelle konstant zu halten. Die Methode, die *Intensität* mit Hilfe eines Rayleighschen Scheibchens zu kontrollieren, gab nur eine mäßige Genauigkeit, weil das Scheibchen zur Verstärkung der Energie vor einen Resonator gesetzt werden mußte. Da andere Methoden, deren Verwendung hier in Frage gekommen wäre, gleichfalls Resonatoren zur Verstärkung benötigt hätten, wurde vorgezogen, die Messungen bei konstanter *Amplitude* auszuführen. Dazu erhielt das Telephon die Martenssche Spiegelanordnung. Die Größe des Lichtbandes, das durch die Schwingungen entstand, konnte an transparentem Koordinatenpapier auf 1 Proz. genau abgelesen werden.

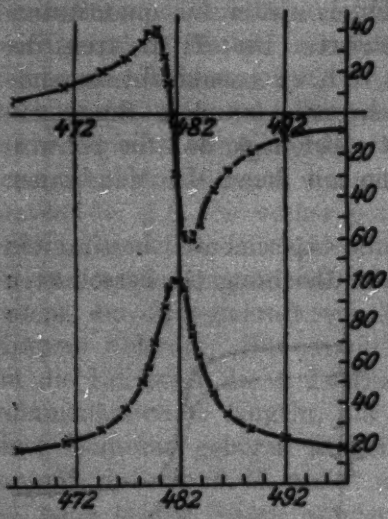


Fig. 4.

Ein Beispiel einer der gemessenen Kurven der Wechselwirkung mit der dazugehörigen Resonanzkurve der Amplituden der G. M. zeigt Fig. 4. Hierbei beträgt der Abstand T. M. — G. M. 8,85 cm. Als Ordinaten sind die abgelesenen Skalenteile aufgetragen. Obwohl die G. M. besonders bei kleinen Entfernungen von der T. M. in der Nähe der Resonanzfrequenz sehr starke Elongationen ausführte, erfolgten die Einstellungen des Torsionsapparates ohne Unruhe. Im Gegensatze zu den Lebedewschen Messungen haben wir hier ein vollständiges und quantitatives Bild von der Abhängigkeit der Wechselwirkung von der Schwingungszahl. Vor allem zeigten die Aufnahmen den sehr interessanten und schwierig zu messenden Verlauf in unmittelbarer Nähe der Resonanzstelle. Durch einen Vergleich mit Fig. 2 erkennt man, daß Formel (4) qualitativ sehr gut die Erscheinung wiedergibt.

Auch zu quantitativen Bestimmungen können die Kurven

verwendet werden. Man kann sie nämlich dazu benutzen, um das logarithmische Dekrement einer Membran auf einem für die Akustik neuen Wege in einfacher Weise zu berechnen. Bezeichnet $n_{min} - n_{max}$ den Abstand des Minimums vom Maximum der Wechselwirkung in Schwingungszahlen, so ist das logarithmische Dekrement

$$\mathfrak{d} = \frac{\pi}{n_R}(n_{min} - n_{max}).$$

Der hieraus folgende Wert von $\mathfrak{d}$ kann mit dem aus der Resonanzkurve gewonnenen verglichen werden. Die folgende Tabelle zeigt die Übereinstimmung der nach beiden Methoden berechneten Dekremente.

Tabelle 1.

$n_R \sim 480$						$n_R \sim 600$	
Wechselwirkung	Resonanzkurve	Wechselwirkung	Resonanzkurve	Wechselwirkung	Resonanzkurve	Wechselwirkung	Resonanzkurve
1. 0,021	0,021	5. 0,019	0,020	9. 0,021	0,022	13. 0,018	0,018
2. 0,022	0,023	6. 0,021	0,019	10. 0,020	0,022	14. 0,018	0,016
3. 0,021	0,020	7. 0,021	0,021	11. 0,021	0,020	15. 0,017	0,017
4. 0,020	0,020	8. 0,018	0,018	12. 0,020	0,022		

Besonders interessant sind die Wertepaare 7. und 8. Sie sind aus zwei Kurven, die mit ein und derselben G. M. in kurzer Zeitfolge aufgenommen worden sind, gewonnen. Aus irgendwelchen unbekannten Ursachen hat in der dazwischenliegenden Zeit die Membran ihre Dämpfung etwas geändert, was sofort durch beide Angaben zum Ausdruck kommt.

Im Gegensatze zur Theorie, welche vollkommene Symmetrie in bezug auf den Nullpunkt verlangt, zeigten die Messungen, daß in der Nähe der Resonanzstelle die Abstoßung größer als die Anziehung ist, und daß beide erst in weiterer Entfernung von ihr einander gleich werden. Außerdem liegt der Nullpunkt der Wechselwirkung etwas gegen die aus der Resonanzkurve folgende Eigenperiode der G. M. nach kleineren Schwingungszahlen hin verschoben.

Die Unsymmetrie nimmt stark zu mit wachsender Entfernung. Den Gang veranschaulicht die folgende Übersicht, die aus einer größeren Anzahl von Messungen zusammengestellt ist (Fig. 5). Als Abszissen sind die Entfernungen, als Ordinaten

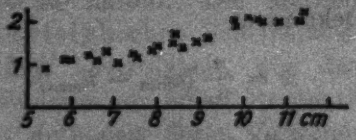


Fig. 5.

das Verhältnis von Minimum zu Maximum aufgetragen. Dieser Wert fällt zu klein aus, sobald man mit größeren Ausschlägen des Torsionsapparates arbeitet; denn dann macht sich der kleine Unterschied in der Entfernung, der zwischen den Stellungen der G. M. bei maximaler Abstoßung und bei maximaler Anziehung besteht, bemerkbar. Deswegen wurde für alle Versuche entsprechend dem Abstande von der T. M. die Empfindlichkeit des Gehänges durch Wahl des Torsionsdrahtes so eingerichtet, daß die erwähnte Entfernungsdifferenz für die maximalen Ausschläge sehr klein war. Die analoge Übersicht wie Fig. 5 erhält man, wenn als Ordinate der Unterschied zwischen der Resonanzschwingungszahl und dem Nullpunkte der Wechselwirkung aufgetragen wird. Auch hier bemerkt man ein Ansteigen mit wachsender Entfernung; für 11 cm beträgt die Differenz etwa 0,6 Schwingungen.

Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß die beschriebene Erscheinung durch die Wechselwirkung bedingt ist und nicht in irgendwelchen Unsauberkeiten der Anordnung, wie in einer Unsymmetrie des Torsionsapparates, kleinen Abweichungen von der Parallelstellung der Membranen und vor allem in der Stellung der Schutzhülle ihren Grund hat. Die Lage der letzteren war stets so, daß die Wände, insbesondere die der T. M. gegenüberstehende, die eine Vergrößerung der Abstoßung hätte bewirken können, keine Anziehung ausübten.

Die Unsymmetrie kann in folgender Weise gedeutet werden. Zu der durch Formel (4) dargestellten symmetrischen Kraft, die wir der Kürze halber Phasenkraft nennen wollen, da für sie die Phase der G. M. von wesentlicher Bedeutung ist

[Gleichung (4a)], tritt noch eine abstoßende Kraft hinzu. Diese bewirkt eine Verkleinerung der Anziehung und eine Vergrößerung der Abstoßung. Zugleich verschiebt sich dadurch der Nullpunkt nach kleineren Schwingungszahlen hin.[1]) Auch Lebedew[2]) hat bei seinen Untersuchungen mit den akustischen Hohlresonatoren für ebene Wellen eine derartige „fortführende Kraft" gefunden und, da er sie theoretisch nicht deuten konnte, den Versuch gemacht, sie auf elektromagnetischem Gebiete darzustellen. Es ist ihm aber trotz entsprechender Experimente nicht gelungen, eine fortführende elektromagnetische Kraft nachzuweisen. In seinen Überlegungen spielt die Ausbreitung der auf den Resonator auftreffenden Störung in Wellenform eine wichtige Rolle. Dies steht damit in Übereinstimmung, daß unsere Theorie, die auf einem inkompressiblen Medium fußt, die abstoßende Kraft nicht zu erklären vermag.

Um ihre Größe zu bestimmen, müssen wir in der Kurve der Wechselwirkung die Phasenkraft ausscheiden. Dazu dient folgendes Verfahren. Aus der gleichzeitig aufgenommenen Resonanzkurve der Amplituden der G. M. entnimmt man die Resonanzfrequenz. Das arithmetische Mittel der in bezug auf diese Stelle gleich weit entfernt liegenden Ordinaten der Wechselwirkung stellt dann die Größe der Phasenkraft, ihre halbe Differenz die der gesuchten Kraft in den gleichen Punkten dar. Dabei tritt allerdings eine kleine Vernachlässigung ein, indem die Kurve der Phasenkraft als genau symmetrisch vorausgesetzt wird, was in Wirklichkeit nicht ganz der Fall ist. Die Ausführung der Zerlegung zeigt Fig. 6 (*a* ist die aufgenommene Kurve der Wechselwirkung, die Kurven *b* stellen die Phasenkraft und die abstoßende Kraft dar, *c* ist die Resonanzkurve der Amplituden der G. M.).

Der Verlauf der abstoßenden Kraft mit der Schwingungszahl ist also der einer Resonanzkurve; wir wollen deswegen, um für sie einen kurzen Ausdruck zu haben, als rein formale

---

1) Es liegt der Gedanke nahe, diese Verschiebung in Zusammenhang zu bringen mit den Unterschieden, die für einen Resonator zwischen der Eigenfrequenz, der Resonanzfrequenz bei konstanter Amplitude und derjenigen bei konstanter Intensität bestehen. Daß dies nicht angängig ist, zeigt ein Vergleich der Größenordnung. Bei der geringen Dämpfung der G. M. betragen die erwähnten Unterschiede nur 0,006 Schwingungen.

2) P. Lebedew, Wied. Ann. **62**. S. 158. 1897.

Bezeichnung den Namen Resonanzkraft einführen. Bestimmt man aus der für sie erhaltenen Kurve in der üblichen Weise das logarithmische Dekrement, so kommt man überraschenderweise — den inneren Zusammenhang übersehe ich nicht — zu einem vernünftigen Werte. Bei dieser Berechnung muß die Kurve der Resonanzkraft als eine Resonanzkurve der Intensität aufgefaßt werden. Übrigens stimmt dies mit der Lebedewschen Formel für die fortführende elektromagnetische Kraft überein. Die folgende Tabelle zeigt einen Vergleich von einigen aus den Kurven der Resonanzkraft gewonnenen Dekrementen mit den entsprechenden, aus den Resonanzkurven der Amplituden erhaltenen Werten.

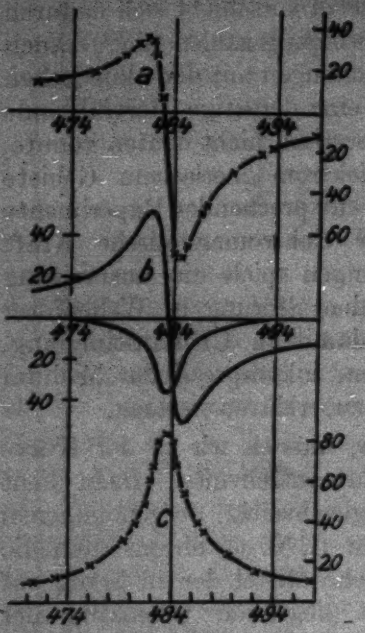


Fig. 6.

Tabelle 2.

$n_E \sim 480$						$n_E \sim 600$	
Resonanzkraft	Resonanzkurve	Resonanzkraft	Resonanzkurve	Resonanzkraft	Resonanzkurve	Resonanzkraft	Resonanzkurve
0,021	0,021	0,019	0,020	0,022	0,022	0,016	0,018
0,022	0,023	0,023	0,022	0,022	0,020	0,016	0,016
0,021	0,020	0,023	0,021	0,021	0,020		

Zu den Aufnahmen in der Nähe von 600, die mit einer G. M. von 1,5 cm Radius ausgeführt wurden, ist, ohne daß ich einen theoretischen Grund dafür angeben kann, noch hinzuzufügen, daß bei ihnen die Unsymmetrie durchgängig etwas kleiner als bei den Messungen mit der größeren Membran und der Resonanzstelle 480 war. Der Gang mit der Entfernung jedoch blieb der gleiche.

Man erhält durch die Zerlegung der Wechselwirkung zugleich mit der Kurve der Resonanzkraft die Phasenkraft. Die letztere hat — dies sieht man auch an dem Beispiel — innerhalb der Fehlergrenzen den gleichen Abstand des Minimums vom Maximum wie die ursprüngliche Kurve. Besonders genau gilt dies für kleinere Entfernungen. Will man daher das Dekrement nach der aus Formel (4) folgenden Methode, zu der man eigentlich die Kurve der Phasenkraft kennen muß, berechnen, so kann man ohne weiteres, wie es auch weiter oben ausgeführt worden ist, die Kurve der Wechselwirkung zugrunde legen.

§ 7. Abhängigkeit der Wechselwirkung von der Amplitude der Telephonmembran.

Wir wollen im folgenden den Einfluß einiger Faktoren auf die Wechselwirkung untersuchen. Zunächst betrachten wir die Abhängigkeit von der Amplitude der T. M. Nach Gleichung (4) ist die Phasenkraft dem Quadrate dieser Größe proportional. Für die Resonanzkraft liegt die gleiche Annahme sehr nahe; darauf weist auch die Lebedewsche Formel hin, nach der die fortführende elektromagnetische Kraft von der auffallenden Energie, d. h. also von dem Quadrate der Amplitude der T. M. abhängt. Infolgedessen ist zu erwarten, daß die Wechselwirkung mit der 2. Potenz der Amplitude ansteigt.

Gleichzeitig kann man bei diesen Versuchen feststellen, in welcher Weise die Induktionskraft durch die Amplitude der T. M. beeinflußt wird. Formel (2) zeigt ebenso wie die Wienschen Rechnungen, daß hier die 1. Potenz in Frage kommt. Zur Prüfung braucht man nur die Elongationen der G. M. zu beobachten, da diese der Induktionskraft, die ja die erregende Kraft ist, proportional sind.

Die Messungen erfolgten in der Weise, daß die Amplitude der T. M. bei genau konstant gehaltener Tonhöhe variiert und gleichzeitig mit der Wechselwirkung und den Amplituden der G. M. unter Mithilfe eines zweiten Beobachters abgelesen wurde. Bei beiden Membranen ist, wie man leicht einsieht, die Breite des die Schwingungen anzeigenden Lichtbandes proportional der maximalen Elongation in der Mitte, die als Amplitude in die hergeleiteten Formeln eingeht. Trägt man daher als Abszissen die Quadrate der Breite des Lichtstreifens der T. M., als Ordinaten die im Fernrohre abgelesenen Skalenteile, die den Kräften der Wechselwirkung proportional sind,

auf, so muß die entstehende Kurve eine durch den Nullpunkt gehende Gerade sein; desgleichen muß man eine im Nullpunkte endigende gerade Linie erhalten, wenn die Elongationen der T. M. und der G. M. bzw. die Breite der von ihren Schwingungen erzeugten Lichtstreifen in der 1. Potenz aufgetragen werden. Diese Folgerungen konnten bestätigt werden. Ein Beispiel hierfür sind die Figg. 7a u. 7b. Die erstere zeigt die

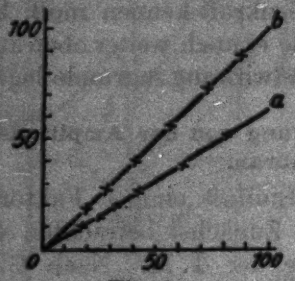


Fig. 7a.

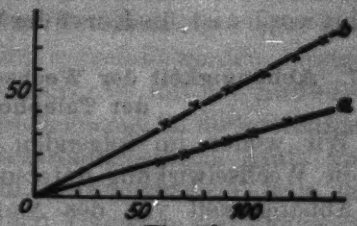


Fig. 7b.

geraden Linien der Wechselwirkung, die letztere die dazugehörigen Geraden für die Elongationen der G. M. Die Geraden *a* sind für einen Ton, der 5 Schwingungen unterhalb, die Geraden *b* für einen Ton, der 5 Schwingungen oberhalb der Resonanzstelle liegt, aufgenommen.

§ 8. Abhängigkeit der Wechselwirkung von der Tonhöhe der Eigenperiode.

Eine quantitative Prüfung der Formel (4) in bezug auf die Tonhöhe und den Radius der resonierenden Membran ist dadurch unmöglich, daß man diese beiden Größen nicht getrennt voneinander variieren kann, ohne gleichzeitig die Spannung der G. M. und damit ihre Dämpfung ändern zu müssen; wohl aber kann man einige qualitative Aussagen machen.

Messungen in der Nähe von 256 Schwingungen zeigten, daß die Wechselwirkung in diesem Bereiche außerordentlich gering ist und daß man den Effekt nur in allernächster Nähe der T. M. bekommt. Benutzt wurden dabei sowohl größere Membranen mit stärkerer Spannung als auch kleinere mit schwächerer Spannung. Dagegen erlaubte die Empfindlichkeit des Torsionsapparates für eine kleine Membran mit einem Eigenton von etwa 870 Schwingungen, Messungen bis zu Abständen von 15 cm von der T. M. auszuführen, während die größte erreichbare Entfernung für 480 nur 12 cm betrug.

Hieraus erkennt man, daß die Wechselwirkung mit steigender Schwingungszahl stark wächst. Dies hat natürlich seine Grenze darin, daß man, um höhere Eigenfrequenzen zu erreichen, immer kleinere Membranen nehmen muß, da die Spannung nicht beliebig gesteigert werden kann. Infolgedessen wird schon der Primäreffekt, die Elongationen der resonierenden Membran, sehr gering.

Es entsteht hier auch die Frage nach der Art der Wechselwirkung für den Fall, daß man die G. M. mit einem ihrer Obertöne erregt. Dabei treten durch ihre Unterteilung ganz andere Verhältnisse ein. Für diese Untersuchungen kommt von vornherein nur der erste Oberton in Betracht, da die Elongationen für die noch höheren Eigenperioden schon so klein sind, daß ein Nachweis der Wechselwirkung mit dem Torsionsapparat ausgeschlossen ist. Bei der Erregung mit dem ersten Oberton, dessen Schwingungszahl das 1,6fache des Grundtons beträgt, unterteilt sich die G. M. längs eines Durchmessers in zwei kongruente Teile, die ihre Schwingungen in entgegengesetzter Phase ausführen. Es ist also zu erwarten, daß die Wirkungen, die auf jede der Hälften ausgeübt werden, sich vernichten. Tatsächlich wurden in verschiedenen Tonhöhen trotz kleiner Entfernung und großer Empfindlichkeit entweder keinerlei Wirkung oder eine ganz außerordentlich geringe Kraft beobachtet, die im Maximum und im Minimum dieselbe Größenordnung wie die früher erwähnte magnetische Anziehung hatte. Den letzteren Fall, das Auftreten einer geringen Kraft, kann man sich durch eine unsymmetrische Unterteilung der G. M. erklären.

§ 9. Bestimmung der Entfernungspotenz.

Zur Bestimmung der Entfernungspotenz bieten sich zwei Wege; man kann die Wechselwirkung entweder in ihrer Abhängigkeit von der Tonhöhe oder von der Amplitude der T. M. in verschiedenen Entfernungen messen. In der Hauptsache wurde die erste Methode angewandt; denn dabei ist die Möglichkeit vorhanden, die Wechselwirkung in die Phasen- und Resonanzkraft zu zerlegen und gesondert deren Entfernungspotenz zu untersuchen. Weiterhin gibt die gleichzeitige Aufnahme der Resonanzkurven einen Überblick über das Verhalten der G. M. während der Meßreihen. Endlich hat man den Vorteil, aus den Messungen eine größere Zahl von Werten

entnehmen und daraus den Mittelwert bilden zu können. Aus den genannten Gründen wurde auch der zunächst liegende Weg, bei konstanter Intensität und Tonhöhe nur die Entfernung zu ändern, nicht beschritten.

Bei diesen Versuchen bewegte sich der Abstand T. M. bis G. M. innerhalb der Grenzen 5,5 und 12 cm. Der Entfernungsunterschied zwischen zwei aufgenommenen Kurven betrug im Durchschnitt 0,5 cm. Meist wurden 3—4 von ihnen zu einer Meßreihe, deren Dauer 4—5 Stunden war, zusammengefaßt. Die Entfernung wurde mittels eines auf einer Skala verschiebbaren Fernrohres auf 0,02 cm genau bestimmt.

Wir wenden uns zunächst der Untersuchung der *Phasenkraftpotenz* zu. Diese Größe läßt sich feststellen, ohne daß man eine Zerlegung der aufgenommenen Kurven auszuführen braucht. Wie man nämlich leicht einsieht, werden die Verhältnisse der Ordinaten, die man aus zwei, zu benachbarten Entfernungen gehörigen Kurven der Phasenkraft entnimmt, durch die Überlagerung der abstoßenden, symmetrischen Resonanzkräfte für kleinere Schwingungszahlen als die Resonanzstelle größer, für größere kleiner; dabei wird vorausgesetzt, daß die zu jeder der beiden Phasenkraftkurven hinzugefügten Anteile ungefähr die gleiche Größe haben. Diese Bedingung ist aber in dem vorliegenden Falle erfüllt; denn die Resonanzkraft ändert sich, wie wir hier vorwegnehmen müssen, mit der Entfernung sehr wenig. Lesen wir daher an den Kurven der Wechselwirkung in gleichweit links und rechts der Resonanzstelle liegenden Punkten die Ordinatenverhältnisse ab und bilden das Mittel, so haben wir hierin mit großer Annäherung das Verhältnis der Phasenkraftkurven. Der Unterschied liegt noch weit innerhalb der Fehlergrenzen; für nahe Entfernungen fällt er ganz heraus. Aus den Ordinatenverhältnissen findet man in einfacher Weise die Entfernungspotenz.

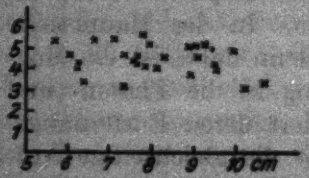


Fig. 8.

Ein Beispiel einer größeren Reihe von Messungen bildet Fig. 8. Die Abszissen sind die Entfernungen, die Ordinaten die Potenzexponenten. Man sieht, daß in den einzelnen Werten sehr erhebliche Schwankungen auftreten. Als Mittelwert ergibt sich 4,4. Überraschenderweise folgte aus zwei weiteren Meßserien, innerhalb deren die Abweichungen der einzelnen Werte voneinander

eine ähnliche Größe wie in Fig. 8 hatten, als Mittelwert die gleiche Zahl.

Auch nach der anderen Methode, welche die Abhängigkeit der Wechselwirkung von der Amplitude bei konstanter Tonhöhe benützt, wurden einige Messungen zur Bestimmung der Phasenkraftpotenz ausgeführt. Sie ergaben eine Bestätigung des obigen Resultates.

Um die Entfernungspotenz der *Resonanzkraft* zu erhalten, muß man eine Zerlegung der gemessenen Kurven der Wechselwirkung vornehmen. Dabei zeigt es sich, daß diese Kraft mit einer viel kleineren Potenz als die Phasenkraft mit der Entfernung abnimmt. Sie beträgt der Größenordnung nach rund 1. Genauere Angaben können infolge der zu geringen Meßgenauigkeit nicht gemacht werden.

Das Verhältnis der Entfernungspotenzen der Phasenkraft und der Resonanzkraft bewirkt, daß die letztere mit wachsender Entfernung T. M. = G. M. immer mehr hervortritt und infolgedessen die Unsymmetrie der Kurven der Wechselwirkung stark zunimmt. Daß in größerem Abstande von der T. M. die Phasenkraft gegen die abstoßende Kraft schließlich ganz verschwindet, konnte für die Schwingungszahl 480 nicht beobachtet werden; wohl aber trat dieser Fall für höhere Tonlagen ein, weil hierfür die Empfindlichkeit des Gehänges infolge der früher erwähnten Zunahme der Kräfte mit wachsender Schwingungszahl noch in etwas größeren Entfernungen ausreichte. So wurde auf eine G. M., deren Eigenperiode in der Nähe von 900 lag, in etwa 14 cm Entfernung vor wie hinter der Resonanzstelle nur eine abstoßende Kraft ausgeübt, deren Verlauf mit der Schwingungszahl der einer Resonanzkurve war.

In der gemessenen Entfernungspotenz der Phasenkraft ist noch diejenige der Induktionskraft enthalten. Auch sie kann gesondert bestimmt werden, und zwar aus den Resonanzkurven der Amplituden der G. M.; denn diese nehmen ja in der gleichen Weise wie die erregende Kraft mit der Entfernung ab. Aus verschiedenen Meßserien ergab sich übereinstimmend als Mittelwert 1,4.

Durch die experimentelle Bestimmung der Entfernungspotenz der Phasenkraft und der Induktionskraft ist man in der Lage anzugeben, in welcher Weise in dem vorliegenden Falle die permanente Energiekraft (d. i. diejenige Kraft, welche

zwei durch äußere Kräfte in Schwingungen versetzte kreisförmige Membranen aufeinander ausüben) von der Entfernung abhängt. Für sie bekommen wir die Potenz (4,4—1,4 =) 3.

Ein Vergleich der experimentell gewonnenen mit den theoretisch hergeleiteten Entfernungspotenzen zeigt keine Übereinstimmung. Wie schon in dem theoretischen Abschnitte bemerkt wurde, liegen hierfür zwei Gründe vor. Einmal sind in der Theorie oszillierende Körper angenommen, zu denen in ihrer Grundperiode schwingende Membranen nicht gehören. Die Hauptursache ist aber die Voraussetzung der Inkompressibilität des Mediums. Dies erkennt man sofort an der Induktionskraft, für die auch eine Berechnung in einem kompressiblen Medium vorliegt. Nach Bjerknes und Pearson gilt nämlich für sie die Potenz 3, nach Wien dagegen die Potenz 1; für kleinere Entfernungen kann die letztere etwas größer sein. Unsere Messungen der Entfernungspotenz der Induktionskraft stellen also nach den Wienschen Rechnungen sehr gute Werte dar.

§ 10. Messung der absoluten Größe der Wechselwirkung.

Zur Messung der absoluten Größe der auf die G. M. ausgeübten Kräfte mußte die Direktionskraft des Torsionsapparates bestimmt werden. Dies geschah in bekannter Weise durch zwei Zusatzträgheitskörper von parallelepipedischer Form, die auf den beiden seitlichen Ansätzen an der Drehachse befestigt wurden und in bezug auf die letztere ein Trägheitsmoment von je 157 g.cm² besaßen. Als Beispiel mögen einige Angaben über die größte der benutzten Empfindlichkeiten dienen. Für sie wurde ein Silberdraht von 24 cm Länge und 0,1 mm Durchmesser verwendet; die Schwingungsdauer betrug 44,46 sec, die Direktionskraft 11,4 Dyn·cm. Das Trägheitsmoment des Torsionsapparates mit der Membranfassung von 1,95 cm Radius ergab sich zu 570 g.cm². Der Mittelpunkt der G. M. lag 8,0 cm von der Drehachse entfernt, der schon reduzierte Skalenabstand war 2595 Skt. Daraus bestimmt sich die Kraft, die einen Ausschlag von 1 Skt. hervorruft, zu $27{,}5 \cdot 10^{-5}$ Dyn.

Auf Grund der Messung der einzelnen verwendeten Empfindlichkeiten des Torsionsapparates ergab sich pro Membran folgende absolute Größe der Wechselwirkung für eine Tonhöhe von 480 Schwingungen. Die *maximale Anziehung* (bzw. *Ab-*

stoßung) der G. M. durch die *Phasenkraft* stieg ungefähr von 0,015 Dyn in 11,5 cm Entfernung bis auf 0,3 Dyn in 5,5 cm; gleichzeitig wuchs die *maximale Resonanzkraft* etwa von 0,01 bis auf 0,08 Dyn. Berechnet man hieraus unter der Voraussetzung der gleichmäßigen Verteilung über die ganze Membran die Kräfte pro Quadratzentimeter, so erhält man rund 10 mal kleinere Werte. Dabei betrug im Durchschnitt, wie mikroskopische Messungen zeigten, die Amplitude der T. M. 0,15 mm. Dies entspricht nach einer Formel, die M. Wien[1]) bei der Berechnung des Geschwindigkeitspotentials einer Telephonplatte aufgestellt hat, in 10 cm Abstand von der Schallquelle einer Energiedichte von $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ Erg/ccm.

Von Interesse ist noch ein Vergleich der Wechselwirkung mit dem bei diesen Versuchen vorhandenen Schalldrucke. Eine experimentelle Bestimmung seiner Größe war infolge der Überlagerung der Schellbachschen und der magnetischen Anziehung nicht möglich. Dagegen folgt durch Rechnung aus der Energiedichte (unter Vernachlässigung der reflektierten Welle), daß er in 10 cm Abstand von der T. M. eine Kraft von $2 \cdot 10^{-3}$ Dyn auf eine Fläche von der Größe der G. M. ausübt. Die Größenordnung des Schalldruckes bleibt also bei der benutzten Versuchsanordnung noch unter derjenigen der Phasenkraft.

Zusammenfassung.

1. Die von Dvořak gefundene, von Lebedew etwas eingehender behandelte Wechselwirkung zwischen Schallwellen und Resonatoren wird mit einer Versuchsanordnung, bei der alle übrigen ponderomotorischen Kräfte des Schalles sich nicht bemerkbar machen, in quantitativer Weise untersucht. Als Schallquelle dient ein Telephon, erregt durch den Wechselstrom eines Röhrensenders, als Resonator eine kreisförmige Membran aus dünner Gummihaut. Damit gelingen insbesondere die Messungen in unmittelbarer Nähe der Resonanzstelle.

2. Eine für die Wechselwirkung in einem inkompressiblen Medium aufgestellte theoretische Formel wird auf verschiedene in sie eingehende Faktoren geprüft. Die Abhängigkeit der Wechselwirkung von der Schwingungszahl des erregenden Tones entspricht der Theorie. Desgleichen stimmt mit ihr

1) M. Wien, Arch. f. Physiol. 97. S. 1. 1903.

die quadratische Abhängigkeit von der Amplitude der Telephonmembran überein. Weiterhin bestätigt sich eine Folgerung, welche die Dämpfung der resonierenden Membran auf einem für die Akustik neuen Wege berechnen läßt. Endlich wird auch der für die Wechselwirkung wichtige Phasenunterschied zwischen beiden Membranen photographisch registriert und mit der Theorie verglichen.

3. Abweichend von der hergeleiteten Formel — der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der Annahme der Inkompressibilität — erhält man in den Kurven der Wechselwirkung eine Unsymmetrie zwischen der Größe der Anziehung und der Abstoßung. Diese Erscheinung wird durch die Überlagerung zweier Kräfte, der Phasenkraft und der Resonanzkraft, gedeutet. Ein Hinweis hierauf ist die quantitative Berechnung der Dämpfung aus der durch die Zerlegung der Wechselwirkung gewonnenen Kurve der Resonanzkraft. Weiterhin wird von der Theorie abweichend die Entfernungspotenz der Phasenkraft zu 4,4 bestimmt. Auch dies erklärt sich durch die Voraussetzung der Inkompressibilität, wie die Übereinstimmung der gefundenen Induktionskraftpotenz 1,4 mit Berechnungen M. Wiens zeigt.

4. Die absolute Größe der maximalen Wechselwirkung pro Quadratzentimeter liegt für die benutzten Entfernungen zwischen den Grenzen 0,001 und 0,03 Dyn.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physik. Institut der Universität Breslau auf Anregung von Hrn. Prof. Dr. Waetzmann ausgeführt.

Hrn. Prof. Dr. Waetzmann möchte ich auch an dieser Stelle für die reiche Förderung der vorliegenden Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen. Desgleichen bin ich Hrn. Geheimrat Lummer für das freundliche Entgegenkommen, mit dem er die Mittel des Institutes zur Verfügung stellte, zu wärmstem Danke verpflichtet.

Breslau, Physik. Inst. d. Universität, Dez. 1922.

(Eingegangen 8. Januar 1923.)

4. *Differentialformen der Zustandsgleichung und ihre Anwendungen;* *von Victor Fischer.*

I. Allgemeine Ableitungen.

1. An anderer Stelle habe ich gezeigt[1]), daß für

(1) $$c_p = F(T)$$

auch die Beziehung gilt:

(2) $$T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = Tf(p) = v - \beta$$ [2])

und

(3) $$\beta = f_1(p).$$

An Hand vorliegender Versuchsergebnisse läßt sich ersehen, daß in dem Zustandsgebiet für welches Gleichung (1) gilt, auch die spezifische Wärme c_v bei gleichbleibendem Rauminhalt lediglich eine Funktion der absoluten Temperatur T wird. Wir können daher schreiben:

(4) $$c_v = F_1(T)$$

und

(5) $$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = 0.$$

Nach einer bekannten Beziehung ist

(6) $$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = AT\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v.$$

Es ergibt sich daher aus (5) und (6):

(7) $$T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = \frac{\partial}{\partial T}\left(T^2 \frac{\partial\left(\frac{p}{T}\right)}{\partial T}\right)_v = \frac{\partial}{\partial T}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right]_v = 0.$$

---

1) Vgl. V. Fischer, Eine Differentialform der Zustandsgleichung bei hohem Druck, Ann. d. Phys. 69. 315. 1922.

2) Ich verwende hier nicht mehr das Zeichen b sondern β, weil ich b an anderer Stelle für den Rauminhalt bei der absoluten Temperatur Null benützt habe.

Aus Gleichung (7) folgt:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = f(v) \tag{8}$$

und

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = f_1(v) \tag{9}$$

bzw.

$$Tf(v) - p = f_1(v). \tag{10}$$

Setzen wir

$$f_1(v) = \pi, \tag{11}$$

so können wir die Gleichungen (9) und (10) auch schreiben:

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - Tf(v) = p + \pi. \tag{12}$$

2. Die Bedeutung der Größen β und π erkennen wir aus folgendem:

Bezeichnen wir den Wärmeinhalt bei gleichbleibendem Druck mit i und betrachten wir T und p als unabhängige Veränderliche, so ist

$$di = \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T dp. \tag{13}$$

Anderseits gilt die allgemeine Gleichung

$$di = c_p dT - A\left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right] dp. \tag{14}$$

Der Vergleich von (13) und (14) ergibt unter Berücksichtigung von (2):

$$-A\left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right] = \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T = A\beta. \tag{15}$$

Mithin können wir Gleichung (13) unter Berücksichtigung von (1) und (3) auch schreiben:

$$di = c_p dT + A\beta dp = F(T) dT + Af_1(p) dp. \tag{16}$$

Es gilt daher

$$i = F_2(T) + f_2(p). \tag{17}$$

Bezeichnen wir die innere Energie mit u und betrachten wir T und v als unabhängige Veränderliche, so ist:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv. \tag{18}$$

Anderseits gilt die allgemeine Gleichung:

$$du = c_v dT + A\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right]dv. \tag{19}$$

Der Vergleich von (18) und (19) ergibt unter Berücksichtigung von (12)

$$A\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right] = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = A\pi. \tag{20}$$

Mithin können wir Gleichung (18) unter Berücksichtigung von (4) und (11) auch schreiben:

$$du = c_v dT + A\pi dv = F_1(T)dT + Af_1(v)dv. \tag{21}$$

Es gilt daher

$$u = F_2(T) + f_2(v). \tag{22}$$

3. Aus (2) und (12) können wir eine neue Gleichung ableiten:

Beachten wir die allgemeine Beziehung

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = -1, \tag{23}$$

so folgt aus (2) und (12)

$$\frac{v-\beta}{p+\pi} = -\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \tag{24}$$

für vollkommene Gase wird

$$\beta = \pi = 0 \tag{25}$$

und (24) geht über in die bekannte Gleichung

$$\frac{v}{p} = -\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T. \tag{26}$$

Gleichung (24) gilt unter der Voraussetzung (3) und (11) nur für ein Zustandsgebiet in dem (1) und (4) besteht. Fassen wir jedoch β gemäß Gleichung (15) als eine Funktion von p und T, und π gemäß Gleichung (20) als eine Funktion von v und T auf, so gilt (24) allgemein.

4. Die Bedeutung der Gleichungen (2), (12) und (24) ist leicht zu erkennen.

Gleichung (2) ist die Differentialgleichung einer Isobare im v, T-Diagramm. Nach (3) stellt sie eine Gerade dar, welche die v-Achse im Abstand β vom Koordinatenanfangspunkt

schneidet und deren Neigung gegen die v-Achse gegeben ist durch den Wert von $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$.

Gleichung (12) ist die Differentialgleichung einer Linie gleichen Rauminhaltes im p,T-Diagramm. Nach (11) stellt sie eine Gerade dar, welche die p-Achse im Abstand $-\pi$ vom Koordinatenanfangspunkt schneidet, und deren Neigung gegen die p-Achse gegeben ist, durch den Wert von $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$.

Gleichung (24) ist die Differentialgleichung einer Isotherme im p,v-Diagramm.

II. Verwendung der Versuchswerte von Bridgman.

5. Bei Abfassung meiner Abhandlung über „eine Differentialform der Zustandsgleichung" hatte ich die Arbeiten von Bridgman über Quecksilber und Wasser bei Drücken bis zu 12000 at nicht gekannt.

Für Quecksilber gilt im Bereiche der Versuchswerte von Bridgman[1]) Gleichung (2) innerhalb der Temperaturen von -25 bis $+15°$ C für die Drücke von 1—6000 at. Die Werte von $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ und β, die sich aus der Bridgmanschen Tabelle XIII ergeben, sind in der untenstehenden Tab. 1 eingetragen. Sie sind auf den Rauminhalt von 1 ccm bei 0° und 1 at bezogen.

Tabelle I.

$p =$	6000	5000	4000	3000	2000	1000	1 kg/qcm
$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p =$	0,000151	0,000154	0,000158	0,000162	0,000167	0,000173	0,000181 ccm/°
$\beta =$	0,93792	0,94027	0,94248	0,94482	0,94702	0,94903	0,95059 ccm

In Tab. II sind aus den Bridgmanschen Versuchszahlen für Wasser[2]) die Werte von $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ und β berechnet. Diese

1) Vgl. P. W. Bridgman, Mercury, Liquid, And Solid, Under Pressure. — Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. Vol. XLVII. Nr. 12. S. 482. Tafel XIII.

2) Vgl. P. W. Bridgman, Water, In The Liquid And Five Solid

Tabelle II.

$p =$	10000		9000		8000		7000	
	$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$	β	$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$	β	$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$	β	$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$	β
$t = + 22{,}5°$	0,00008	0,78116	0,00016	0,76882	0,00022	0,76894	0,00028	0,75916
$+ 17{,}5°$			0,00016	0,76882	0,00022	0,76894	0,00028	0,75916
$+ 12{,}5°$					0,00022	0,76894	0,00028	0,75916
$+ 7{,}5°$							0,00028	0,75916
$+ 2{,}5°$							0,00028	0,75916
$- 2{,}5°$								
$- 7{,}5°$								
$- 12{,}5°$								
$- 17{,}5°$								

$p =$	6000		5000		4000		3000	
	$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$	β	$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$	β	$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$	β	$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$	β
$t = + 22{,}5°$	0,00032	0,76074	0,00036	0,76412	0,00038	0,77646	0,00038	0,79676
$+ 17{,}5°$	0,00032	0,76074	0,00036	0,76412	0,00036	0,78232	0,00036	0,80262
$+ 12{,}5°$	0,00032	0,76074	0,00034	0,76988	0,00036	0,78232	0,00038	0,79686
$+ 7{,}5°$	0,00034	0,75508	0,00036	0,76422	0,00038	0,77666	0,00036	0,80252
$+ 2{,}5°$	0,00032	0,76064	0,00034	0,76978	0,00036	0,78222	0,00034	0,80808
$- 2{,}5°$	0,00032	0,76064	0,00044	0,74248	0,00042	0,76584	0,00036	0,80262
$- 7{,}5°$			0,00022	0,80144	0,00024	0,81408	0,00026	0,82942
$- 12{,}5°$					0,00016	0,83512	0,00024	0,83468
$- 17{,}5°$							0,00018	0,85016

$p =$	2000		1000		1 kg/qcm	
	$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$	β	$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$	β	$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$	β
$t = + 22{,}5°$	0,00034	0,83358	0,00032	0,87004	0,00024	0,93128
$+ 17{,}5°$	0,00034	0,83358	0,00030	0,87590	0,00018	0,94886
$+ 12{,}5°$	0,00034	0,83358	0,00028	0,88186	0,00012	0,96614
$+ 7{,}5°$	0,00034	0,83358	0,00026	0,88782	0,00004	0,98878
$+ 2{,}5°$	0,00032	0,83334	0,00020	0,9040	$-0{,}00002$	1,00546
$- 2{,}5°$	0,00016	0,88282	0,00012	0,99186	$-0{,}00012$	1,08276
$- 7{,}5°$	0,00018	0,87746	0,00028	1,03424	$-0{,}00022$	1,05956
$- 12{,}5°$	0,00016	0,88272				
$- 17{,}5°$	0,00014	0,88788				

Tabelle ergänzt die Tab. I meiner vorhergehenden Veröffentlichung, welche aus den Amagatschen Versuchswerten ermittelt wurde. Gleichung (2) gilt danach für Wasser von 2,5 bis 22,5° C

Forms, Under Pressure. — Proceed. of the Am. Acad. of Arts and Sciences. Vol. XLVII. Nr. 13. S. 539. Tafel XXXI.

bei Drucken von 2000 bis 9000 at, jedoch verliert sie ihre Gültigkeit für Temperaturen unterhalb 0° C. Wir erkennen ferner aus der Tab. II, daß der Wert von β von 9000 bis 7000 at mit dem Druck abnimmt und von 6000 at an mit abnehmendem Druck wächst. Es hat also β zwischen 6000 und 7000 at einen Mindestwert.

6. Einen guten Überblick über die Geltung von Gleichung (2) innerhalb des vorliegenden Versuchsbereiches erhält man, wenn man sich in einem v,T-Diagramm die Isobaren aufträgt. Dies ist mit Hilfe der Bridgmanschen Tabelle ohne weiteres durchführbar. Um einen möglichst großen Maßstab zu erhalten, empfiehlt es sich, die v-Achse mit dem Werte des kleinsten in der Tabelle vorkommenden Rauminhaltes beginnen zu lassen.

Zeichnen wir uns eine solche Isobarenschar für Quecksilber auf, so erkennen wir, daß dieselbe im ganzen Bereiche der Bridgmanschen Versuchswerte durch Gerade dargestellt ist.

Für Wasser verlaufen die Isobaren des v,T-Diagramms zwischen 9000 und 5000 at im Bereich der Bridgmanschen Versuchswerte geradlinig. Von 4000 bis 1 at verlaufen sie, soweit sie der Gleichung (2) entsprechen, geradlinig um sich dann mit abnehmender Temperatur konvex zur T-Achse zu krümmen, so daß sie Tangenten parallel zu derselben besitzen. Dieser Verlauf der Isobaren entspricht der Erscheinung, die man Anomalie des Wassers nennt.

7. Um an der Hand der Bridgmanschen Versuchswerte auch den Geltungsbereich von Gleichung (4) und (12) zu prüfen, empfiehlt sich ebenfalls das zeichnerische Verfahren.

Wir tragen uns zu diesem Zwecke in einem p,v-Diagramm die Isothermen auf, was mit Hilfe der Bridgmanschen Tabellen auch ohne weiteres möglichst ist. Die Isothermen der Schar, welche aus diesen Tabellen erhalten wird, unterscheiden sich durchwegs um gleiche Temperaturbeträge. Schneiden wir daher die Isothermenschar durch eine Isobare, welche uns als eine Gerade parallel zur v-Achse gegeben ist, so wird diese Isobare im Geltungsbereich von Gleichung (2) durch die Isothermenschar in gleich lange Abschnitte geteilt. Ein solcher Abschnitt gibt uns ein Maß für den Differentialquotienten $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ bei

dem Drucke, welchem die Isobare entspricht. Dasselbe gilt im Bereiche von Gleichung (12) für den Differentialquotienten $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$, wenn wir die Isothermenschar durch eine Gerade parallel zur p-Achse als Linie gleichen Rauminhaltes schneiden.

In Fig. 1 ist die Isothermenschar des p,v-Diagramms für Quecksilber entsprechend den Bridgmanschen Versuchswerten aufgetragen. Wir können aus diesen auf einfache Weise die Linien gleichen Rauminhaltes im p,T-Diagramm ableiten, ohne ein neues Diagramm aufzuzeichnen, indem wir unter Beibehaltung der p-Achse die v-Achse gleichzeitig als T-Achse

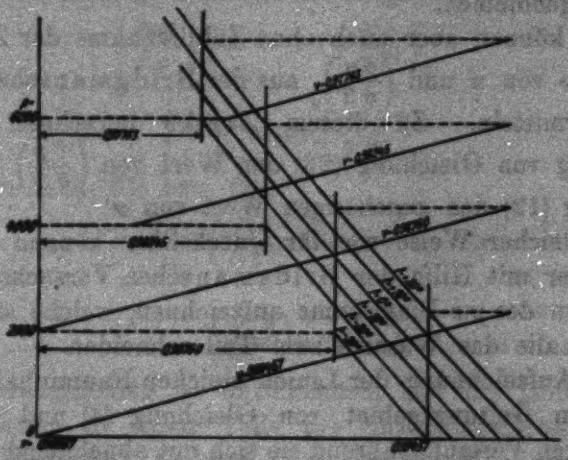


Fig. 1.

benützen. Tragen wir uns auf diese Weise in den Schnittpunkten einer Geraden parallel zur p-Achse mit der Isothermenschar, die diesen Schnittpunkten entsprechenden Werte der Temperatur als Abszissen auf, so erhalten wir die Abbildungen der Linien gleichen Rauminhaltes des p,v-Diagramms im p,T-Diagramm. Führen wir dies durch, so erkennen wir, daß diese Abbildungen für Quecksilber, vgl. Fig. 1, einen geradlinigen Verlauf haben, wobei jedoch die unterste Linie gleichen Rauminhaltes eine schwache Krümmung aufweist. Mit dieser Ausnahme gilt daher Gleichung (4) und (12) im ganzen Bereich der Bridgmanschen Versuchswerte.

Tabelle III.

v	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$	π
0,98760	46,7	9348
0,98245	48,3	8220
0,97763	50	7150

In Tab. III sind die Werte von $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ und π aus den drei geraden Linien gleichen Rauminhaltes der Fig. 1 für Quecksilber ermittelt. Für die unterste Linie sind diese Werte wegen der oben erwähnten schwachen Krümmung in der Tab. III nicht aufgenommen.

Wir können aber auch ohne Zuhilfenahme der Zeichnung die Werte von π und $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ aus der Bridgmanschen Tabelle direkt ermitteln. Zu diesem Zwecke berechnen wir mit Benutzung von Gleichung (23) den Wert von $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ und mit Gleichung (12) den zugehörigen Wert von π.

In gleicher Weise wie für Quecksilber können wir auch für Wasser mit Hilfe der Bridgmanschen Versuchswerte die Isothermen des p,v-Diagramms aufzeichnen, welche sich wegen der Anomalie des Wassers zum Teil schneiden.

Die Aufzeichnung der Linien gleichen Rauminhaltes ergibt wieder im Geltungsgebiet von Gleichung (4) und (12) deren geradlinigen Verlauf, während sie sich mit abnehmender Temperatur unterhalb 5000 at konvex zur T-Achse krümmen, so daß sie zu dieser eine parallele Tangente haben.

III. Eine Integralform der Zustandsgleichung.

8. Führen wir in die allgemeine Gleichung

$$c_p - c_v = AT\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \tag{27}$$

die Beziehungen (2) und (12) ein, so geht sie über in

$$T(c_p - c_v) = A(v - \beta)(p + \pi). \tag{28}$$

Wir setzen

$$c_p - c_v = \tau \tag{29}$$

und schreiben Gleichung (28) in der Form

$$T\tau = A(v - \beta)(p + \pi). \tag{30}$$

In dem Zustandsgebiet für welches Gleichung (1) bzw. (3) und (4) bzw. (11) gilt, wird τ lediglich eine Funktion von T und wir können setzen

$$\tau = \varphi(T). \tag{31}$$

Für vollkommene Gase gilt (25) und es geht Gleichung (30) über in die für diese geltende Zustandsgleichung

$$T\tau = Avp = ART \tag{32}$$

aus der

$$\tau = c_p - c_v = AR = \text{konst} \tag{33}$$

folgt.

9. Aus den allgemeinen Beziehungen

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -AT\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p \tag{34}$$

und

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = AT\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \tag{35}$$

ergibt sich nach (31) bzw. (29)

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = 0 \tag{36}$$

und

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0\,. \tag{37}$$

Erfahrungsgemäß ist anzunehmen, daß die Isobaren des v,T-Diagramms in einem Teile des Zustandsgebietes Wendetangenten besitzen. Es muß dann für die Wendepunkte der Isobaren Gleichung (36) und

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p \gtrless 0 \tag{38}$$

gelten. Entsprechendes läßt sich für die Linien gleichen Rauminhaltes im p,T-Diagramm voraussetzen.

Die Bedeutung von Gleichung (30), (31) ist dadurch gegeben. Sie bestimmt die Wendetangenten an die Isobaren des v,T-Diagramms, bzw. an die Linien gleichen Rauminhaltes des p,T-Diagramms, welche sich aus der tatsächlichen Zustandsgleichung ergeben. (30), (31) ist daher ein Bestimmungsstück dieser Zustandsgleichung. Soweit sich die Wendetangenten den entsprechenden Zustandslinien anschmiegen, kann (30) (31) an Stelle der Zustandsgleichung treten.

10. Für Gleichung (30) (31) muß neben (24) noch eine weitere Beziehung bei isothermischer Zustandsänderung gelten. Es folgt für letztere aus (30) nach (31):

(39) $(v-\beta)dp+(v-\beta)d\pi+(p+\pi)dv-(p+\pi)d\beta=0.$

Anderseits ergibt sich für die Isotherme aus Gleichung (24)

(40) $$(v-\beta)dp+(p+\pi)dv=0.$$

Der Vergleich von (39) und (40) ergibt

(41) $$(v-\beta)d\pi=(p+\pi)d\beta.$$

Trennen wir die Veränderlichen in (41), so erhalten wir

(42) $$v\,d\pi-p\,d\beta=d(\pi\beta).$$

Gilt Gleichung (30) (31), so besteht für eine isothermische Zustandsänderung neben (24) auch die Beziehung (42).

11. Wir wollen nun für Quecksilber aus der Bridgmanschen Tab. XIII[1]) die Werte von τ bestimmen. Es geschieht dies mittels der sich aus Gleichung (27) und (23) ergebenden Beziehung

(43) $$\tau=-AT\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}.$$

Wir können aber, wenn wir β und π bereits berechnet haben, den Wert von τ auch unmittelbar aus Gleichung (30) bestimmen. Um τ in Cal/kg zu erhalten, müssen wir in die Bridgmanschen Tabellenwerte das spezifische Gewicht des Quecksilbers einführen, welches bei 0° C und 1 at 13,5956 kg/cdm beträgt. Es ergibt sich dann für τ die untenstehende Tab. IV.

Tabelle IV.

$p=$	1000	2000	3000	4000	5000	6000 kg/qcm
$t=+15°$	0,0039	0,0037	0,0038	0,0036	0,0036	0,0036
$+5°$	0,0038	0,0037	0,0035	0,0035	0,0035	0,00345
$-5°$	0,0040	0,0036	0,00345	0,00345	0,0034	
$-15°$	0,0037	0,0035	0,0034			
$-25°$	0,0036					

1) Vgl. Proceedings of the American Academy Vol. XLVII, Nr. 12.

Wir ersehen aus Tab. IV, daß sich der Wert von τ in deren Bereich bei gleichbleibender Temperatur wenig verändert, und zwar in dem Sinne, daß er bei wachsendem Druck abnimmt, und daß τ bei den höheren Drucken entsprechend Gleichung (31) nahezu unverändert bleibt. Die Tabelle ist in Übereinstimmung mit Fig. 1, in welcher sich für die Linie gleichen Rauminhaltes, die zwischen 1000 und 3000 at liegt, eine schwache Krümmung ergibt, während sich erst bei den drei Linien gleichen Rauminhaltes, die im Druckbereich oberhalb 2000 at liegen, ein geradliniger Verlauf zeigt. Auch mit der Temperatur ändert sich τ bei gleichbleibendem Druck nur wenig, so daß wir für den Bereich der Tab. IV näherungsweise einen unveränderlichen Mittelwert für τ einführen können. Derselbe ergibt sich zu

$$\tau = 0{,}0036.$$

Wir können uns auch davon überzeugen, daß im Bereich der Tabelle die Beziehung (41) als Differenzengleichung angenähert gilt.

Für Wasser folgt aus der Bridgmanschen Tab. XXXI[1]), daß τ zwischen 5000 und 6000 at einen Höchstwert hat. In der Nähe dieses Höchstwertes ändert sich τ wenig. Wir erkennen auch aus den Isothermen des p,v-Diagramms, welche sich aus der Bridgmanschen Tabelle aufzeichnen lassen, daß oberhalb 6000 at die Abstände, in welche die Linien gleichen Rauminhaltes von der Isothermenschar geteilt werden, nicht mehr genau gleich sind, daß also Gleichung (8) bzw. (11) nicht mehr gilt. Dasselbe ergibt sich unterhalb 3000 at. Der Geltungsbereich von Gleichung (30) (31) ist also im vorliegenden Versuchsgebiet ein begrenzter. Wir erkennen das aus Tab. V, in welcher die Werte von τ/A in der Umgebung der Höchstwerte eingetragen sind.

Tabelle V.

p =	3000	4000	5000	6000	7000 kg/qcm
t = + 22,5°	19,5	21,3	22,7	21,3	17,75
+ 17,5°	17,1	18,9	22,3	21,2	17,9
+ 12,5°	18,55	18,8	19,7	21,2	18,0
+ 7,5°	16,3	20,5	22,5	23,7	18,1
+ 2,5°	14,1	18,2	19,8	20,9	

1) Vgl. Proceedings of the American Academy Vol. XLVII. Nr. 13.

Zusammenfassung.

Es wird eine allgemeine Zustandsgleichung abgeleitet, die unter der Voraussetzung gilt, daß die spezifischen Wärmen c_v und c_p lediglich Funktionen der Temperatur sind. An den Beispielen des Quecksilbers und des Wassers wird mit Hilfe der Bridgmanschen Versuchswerte gezeigt, daß eine solche Gleichung in einem Teile des Zustandsgebietes angenähert gilt.

(Eingegangen 16. Februar 1923.)

5. *Zur Arbeit H. Kulenkampffs: Über das kontinuierliche Röntgenspektrum*[1]; *von A. March.*

Kulenkampff hat auf Anregung Wagners über die Energieverteilung im kontinuierlichen Röntgenspektrum Messungen angestellt, die deshalb verdienstvoll sind, weil im Gegensatz zu früheren Arbeiten alle die wahre Intensitätsverteilung entstellenden Einflüsse berücksichtigt sind. Die Messungen wurden für 8 verschiedene Antikathodenmetalle vorgenommen, erstreckten sich über das Spannungsintervall von 7000—12000 Volt und führten zu einem Ergebnis von bemerkenswerter Einfachheit: wird die auf Frequenzen berechnete Intensität J_ν als Funktion von ν aufgetragen, so ergibt sich das Gesetz einer geraden Linie, die in ihrer Verlängerung die Abszissenachse in einem Punkt $\nu_0' > \nu_0$ schneidet; ein Knick unmittelbar vor der maximalen Frequenz ν_0 sorgt dafür, daß die Intensitätskurve für ν_0 auf Null abfällt. Im langwelligen Teil der Spektren weichen die gemessenen Werte der J_ν von der Geraden ab, doch glaubt Kulenkampff, daß diese Abweichungen durch Meßfehler bedingt sind und die wahre Energieverteilungskurve sich über alle ν geradlinig fortsetzt.

Es fragt sich nun, welche allgemeine Bedeutung den Ergebnissen der Kulenkampffschen Messungen zukommt. Wird wirklich die Energieverteilung im kontinuierlichen Röntgenspektrum durch ein für alle Spannungen und alle ν gültiges Gesetz der geraden Linie beherrscht oder aber hat dieses Gesetz nur eine auf niedere Spannungen und bestimmte Spektralintervalle beschränkte Gültigkeit? Theoretische Gründe sprechen dafür, daß das letztere der Fall ist.

Kulenkampff ist der Meinung, daß die von mir entwickelte Theorie des kontinuierlichen Röntgenspektrums mit

1) H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. 69. S. 548. 1922.

seinen Messungen nicht in Einklang stehe. Wie er zu dieser Meinung gelangen konnte, ist mir nicht verständlich, da in Wahrheit eine so gut wie vollkommene Übereinstimmung der Theorie mit den Messungen vorliegt. In meiner letzten (von Kulenkampff zitierten) Arbeit[1]) habe ich gezeigt, daß die strenge Theorie für die senkrecht zur Kathodenstrahlrichtung ausgesandte Röntgenstrahlung den Ausdruck[2]) ergibt:

$$(1) \qquad J_\lambda = \text{const}\, i N^{n/2} \lambda_0\, e^{-\frac{3}{2}\frac{N\lambda_0}{\lambda} + 3\sqrt{\frac{\lambda_0}{\lambda}}} \frac{1}{\lambda^5}(1 - c_3).$$

Es bedeutet darin N die durchschnittliche Zahl der Energieumsetzungen, die ein Elektron beim Eindringen in die Antikathode erfährt, i ist die sekundäre Stromstärke und c_3 der Faktor

$$\frac{1}{3}\sqrt{\frac{\lambda}{\lambda_0}}\left(1 - \frac{1}{3}\sqrt{\frac{\lambda}{\lambda_0}}\right).$$

Rechnen wir auf Frequenzen um, so erhalten wir für J_ν den Ausdruck:

$$(2) \qquad J_\nu = \text{const}\, i N^{n/2} \frac{1}{\nu_0}\, e^{-\frac{3}{2}\frac{N\nu}{\nu_0} + 3\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0}}} \nu^3 (1 - c_3).$$

Die durchschnittliche Zahl der Energieumsetzungen ist eine von der Theorie nicht erfaßte Funktion der Spannung und des Antikathodenmetalles, die offenbar mit der Spannung zunehmen muß. Zur Berechnung der Funktion N stehen zwei Wege offen. Entweder wird durch Differenzieren des Ausdruckes (1) und Nullsetzen des Differentialquotienten eine Beziehung zwischen N und der Stelle λ_{max} des Intensitätsmaximums hergestellt und diese Beziehung mit Hilfe der der Erfahrung entnommenen Abhängigkeit der Größe λ_{max} von der Spannung V und der Ordnungszahl Z des Antikathodenmetalles in eine solche zwischen N, V und Z umgewandelt. Oder aber es wird — was der sicherere Weg sein wird — N aus der Knickgröße $\nu_0' - \nu_0$ berechnet. Die auf dem zweiten Weg berechneten Werte von N weichen um ein Geringes von denen der ersten Methode ab. So ergibt sich z. B. für $V = 12000$ Volt und Pt als Antikathodenmetall für N nach der ersten Methode

1) A. March, Physikal. Zeitschr. 23. S. 84. 1922.

2) a. a. O. steht im Exponenten von e als Faktor von $N\lambda_0/\lambda$ versehentlich 3 statt 3/2. Für n wurde wie früher der Wert 2 eingesetzt.

der Wert 5,98, nach der zweiten 6,05. Der Figur sind die aus der Knickgröße berechneten Werte von N zugrunde gelegt; als Abszissen sind wie bei Kulenkampff die Frequenzen ν in der Einheit $10^{18}\,\mathrm{sec}^{-1}$, als Ordinaten die Intensitäten J_ν in einem willkürlichen Maßstab aufgetragen. Ein Vergleich mit

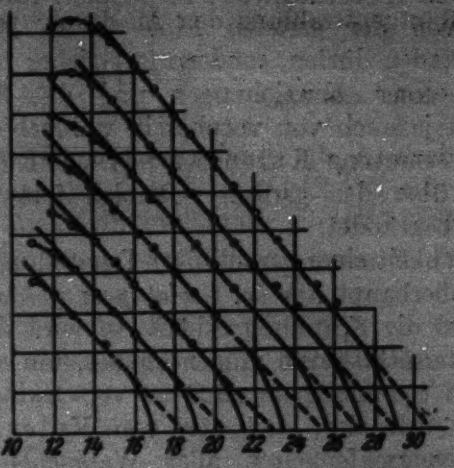


Fig 1.

der entsprechenden Fig. 15 der Kulenkampffschen Abhandlung ergibt nahezu vollständige Übereinstimmung. Nur den Knick vermag die Theorie für so weiche Strahlungen, als sie Kulenkampff untersucht hat, nicht wiederzugeben. Es rührt dies daher, daß in der Berechnung der Verteilungsfunktion, um rechnerischen Schwierigkeiten auszuweichen, die über die Energieelemente genommenen Integrale statt bis zur Grenze $h\nu_0$ bis unendlich geführt werden mußten, daß also so gerechnet wurde, als ob auch noch größere Energien als $h\nu_0$ umgesetzt werden könnten. Die Folge davon ist, daß die Funktion J_ν für $\nu = \nu_0$ nicht, wie es dem Sinn der Theorie nach sein sollte, verschwindet, in der unmittelbaren Umgebung von ν_0 daher unbrauchbar wird. Im Übrigen aber entspricht die berechnete Intensitätsverteilung genau jener, die Kulenkampff gemessen hat: die Werte der J_ν liegen, solange ν nicht zu klein genommen wird, auf einer Geraden und die den verschiedenen Spannungen entsprechenden Geraden sind einander parallel. *Der lineare Verlauf der Funktion J_ν bedarf also zu seiner Erklärung durchaus nicht der Aufstellung irgend-*

welcher besonderer Hypothesen über den Emissionsmechanismus, sondern entspricht völlig der Theorie und erklärt sich aus der Statistik der Energieumsetzungen. Gleichzeitig ersieht man aber, daß der geradlinige Verlauf der Intensitätskurve sich wie bei Kulenkampff nur *über ein bestimmtes Stück* erstreckt, daß also die von Kulenkampff für kleine ν festgestellten Abweichungen von der geraden Linie kaum Meßfehlern zugeschrieben werden dürfen, sondern fast sicher reell sind. Die Wirklichkeit dieser Abweichungen und die Existenz eines Maximums ist ja auch von vornherein wahrscheinlich und die gegenteilige Vermutung Kulenkampffs, daß der geradlinige Verlauf sich über den ganzen ν-Bereich fortsetze, erscheint durch nichts begründet.

Die Möglichkeit einer geradlinigen Darstellung ist aber nach der Theorie überhaupt *nur im Gebiet ganz weicher Strahlungen* gegeben. Wird die Spannung erhöht, so wird das geradlinige Stück der Intensitätskurve immer kleiner, um schließlich von einer gewissen Spannung an ganz zu verschwinden.

Es zeigt sich also, daß den von Kulenkampff aufgedeckten Gesetzmäßigkeiten aller Wahrscheinlichkeit nach nur eine auf den Bereich der untersuchten Spannungen beschränkte Gültigkeit zukommt und Wagner verkennt unseres Erachtens die Tatsachen, wenn er auf der Leipziger Naturforscherversammlung bemerkte, daß so einfache Gesetzmäßigkeiten auch eine entsprechend einfache Erklärung verlangten. Soweit ein linearer Verlauf der Energieverteilungskurve beobachtet wurde, entspricht er völlig den Gesetzen der Statistik und es liegt kein Grund vor, etwas aus speziellen Hypothesen heraus erklären zu wollen, was aus allgemeingültigen Prinzipien gefolgert werden kann. Der vorgeschlagenen Zerlegung des Spektrums in einen mit $\nu_0 - \nu$ linear ansteigenden Teil A und einen über alle ν konstanten Teil B kann daher vorderhand mehr als eine rein formale Bedeutung nicht beigemessen werden.

Innsbruck, Zentral-Röntgeninstitut der Universität.
Februar 1923.

(Eingegangen 27. Februar 1923.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Hoch-Vakuum-Pum

[redacted]

[redacted]

[redacted]

Quecksilber-Dampfstrahlpumpe